

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA**

**Caracterização Eletroquímica do  
Compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni para Aplicação em  
Células a Combustível**

**Autor: Fabiane Fagundes Brito**

Orientador: Profa. Dra. Célia Marina de A. Freire

Co-orientador: Prof. Dr. Álvaro A.A. de Queiroz

07/2005

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

# **Caracterização Eletroquímica do Compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni para Aplicação em Células a Combustível**

Autor: **Fabiane Fagundes Brito**

Orientador: Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire

Co-orientador: Prof. Dr. Álvaro A.A. de Queiroz

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2005  
S.P. – Brasil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO**

# **Caracterização Eletroquímica do Compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni para Aplicação em Células a Combustível**

Autor: Fabiane Fagundes Brito

Orientador: Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire

Co-orientador: Prof. Dr. Álvaro A.A. de Queiroz

---

**Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire, Presidente  
Instituição: DEMA/FEM/UNICAMP**

---

**Prof. Dr. Ennio Peres da Silva  
Instituição: IFGW/UNICAMP**

---

**Profa. Dra. Claudia Longo  
Instituição: IQ/UNICAMP**

Campinas, 01 de julho de 2005

UNIDADE BC  
Nº CHAMADA UNICAMP  
B777c  
V \_\_\_\_\_ EX \_\_\_\_\_  
TOMBO BCI 66628  
PROC 16.P.00123-06  
C \_\_\_\_\_ X \_\_\_\_\_  
PREÇO 11,00  
DATA 04/01/06  
Nº CPD \_\_\_\_\_

BIB ID 374343

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

B777c Brito, Fabiane Fagundes  
Caracterização eletroquímica do composto  
PSSO<sub>3</sub>H/PAni para aplicação em células a combustível /  
Fabiane Fagundes Brito. --Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientadores: Célia Marina de Alvarenga Freire e  
Álvaro Antonio Alencar de Queiroz.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Espectroscopia da impedância. 2. Células a  
combustível. 3. Compósitos poliméricos. I. Freire, Célia  
Marina de Alvarenga. II. Queiroz, Álvaro Antonio  
Alencar. III. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Electrochemical characterization of PSSO<sub>3</sub>H/Pani composite for fuel  
cells applications.

Palavras-chave em Inglês: Spectroscopy, Impedance, Fuel cells, Polymeric composites.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestrado

Banca examinadora: Ennio Peres da Silva, Claudia Longo.

Data da defesa: 01/07/2005

## **Dedicatória:**

Aos meus pais, Francisco e Sonia:

“Juntos”, realizamos mais um sonho!

Ao Prof. Dr. Wilson Gazotti (Toy), *in memoriam*:

Minha iniciação científica não poderia ter sido melhor! Seu entusiasmo e paixão pela pesquisa me contagiaram, e hoje sou mais uma apaixonada pela pesquisa.

## **Agradecimentos**

A Deus, pelo sustento.

Aos meus pais, a minha eterna gratidão. Agradeço por não terem me deixado desviar os olhos do alvo, e pelo apoio financeiro.

À professora Célia, por ter me recebido como aluna de mestrado.

Ao professor Ennio, pela participação e “elegante” orientação no exame de qualificação e na defesa deste trabalho.

À professora Claudia Longo, pela ajuda oportuna com alguns ensaios eletroquímicos, além das valiosas discussões sobre eletroquímica.

Aos amigos que me ajudaram de tantas maneiras: Adri, Aliandro, Christian, Jefferson, Julia, Lídia, Lily, Márcia (girl), Márcia Adriana, Natal, Orofino, Roberto e Rogério Chiaccio. Em especial, agradeço aos três grandes amigos, Viviane, Andréa e Jonathan, com os quais vivi momentos preciosos e superei grandes dificuldades.

Ao Faep pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa.

Ao Roberto da vidraria, pelas idéias de desenho e montagem das células eletroquímicas, além da prontidão que sempre teve nos inúmeros reparos das mesmas.

Agradeço ao professor Rubens Caram pelos conselhos e conversas, além da ajuda para conseguir o estágio de PEDII.

Ao professor Marco-A. De Paoli por emprestar gentilmente a infra-estrutura do LPCR para a realização de alguns ensaios eletroquímicos.

À professora Margarita pela prontidão que tantas vezes discutiu a metodologia experimental empregada no trabalho, além das inúmeras assinaturas de requisições de reparo de vidraria.

À Claudinete pelas análises de MEV, e pela ajuda com muitos outros detalhes. Ao Antonio, pela ajuda com a análise de microscopia óptica.

Ao Remi, pelo desenho da estrutura do eletrodo.

Ao Jonas, pelo cuidado com as cópias desta dissertação.

Ao professor Álvaro Alencar da Unifei, pelas amostras do compósito estudado neste trabalho.

À Du Pont, pelo fornecimento de amostras de Nafion<sup>®</sup>.

Para onde me irei do teu Espírito?  
Para onde fugirei da tua face?

Se subir aos céus, tu ali estás.  
Se nas estrelas fizer a minha cama,  
sei que tu ali estás também!

Nem ainda grandes dificuldades podem me afastar de ti,  
nem a mais profunda angústia pode me esconder de Deus.

Se tomar as asas da alva e habitar no mar...

Até ali a tua mão me guiará,  
e a tua destra tão fiel me sustentará.  
*Me sustentará!*

*Salmo 139*

## Resumo

BRITO, Fabiane Fagundes, *Caracterização Eletroquímica do Compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni para Aplicação em Células a Combustível*; Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 78 p. Dissertação (Mestrado)

O desenvolvimento de materiais alternativos para aplicação em células a combustível (CaC) é uma tentativa de viabilização comercial das células, por meio da redução de custos com matéria-prima para manufatura das mesmas. Neste trabalho de mestrado, investigou-se o compósito de poliestireno sulfonado/polianilina para possível aplicação em CaCs, o qual é um material alternativo e de baixo custo de preparo. As propriedades químicas, morfológicas e térmicas do compósito foram caracterizadas por Espectroscopia de Infravermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Óptica, Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA), respectivamente. As propriedades eletroquímicas do compósito foram estudadas correlacionando com a estrutura do material, por meio do emprego das seguintes técnicas eletroquímicas: Cronopotenciometria, Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). A condutividade iônica do compósito foi determinada pela medida da resistência do material, empregando-se a técnica eletroquímica Galvanodinâmica, com aplicação de uma varredura de corrente.

### *Palavras Chave*

Compósitos poliméricos, espectroscopia de impedância, células a combustível

## **Abstract**

BRITO, Fagundes Brito, *Electrochemical Characterization of PSSO<sub>3</sub>H/PAni Composite for Fuel Cells Applications*, Campinas,; Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 78 p. Dissertação (Mestrado)

The development of alternative materials for fuel cells applications consists on a tentative to produce commercially available fuel cells, by reduction of costs with their manufacturing and materials. This master dissertation presents an investigation on the polystyrene sulfonate/polyaniline composite, which is an alternative material with low cost of production, owing to fuel cells applications. The chemical, morphological and thermal properties were characterized by Infrared Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy and Optical Microscopy, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Termogravimetry (TGA), respectively. The electrochemical properties were studied by correlating them with the structure of the material, by employment of the following techniques: Chronopotenciometry, Cyclic Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The ionic conductivity of the composite was determined by the measurement of its resistance, and using a steady-state linear sweep current Galvanodynamic technique.

### *Key Words*

Polymeric composites, impedance spectroscopy, fuel cells

## Índice

Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	v
Nomenclatura	vi
1 Introdução	1
2 Revisão da Literatura	3
3 Procedimento Experimental	29
4 Resultados e Discussões	34
5 Conclusão e Sugestões para próximos trabalhos	60
Referências Bibliográficas	62
Anexo	70

## Lista de Figuras

Figura 2.1: Esquema de operação da célula a combustível idealizada por Grove e publicada na Philos. Mag., Ser., 1839. Fonte: [GROVE, 2005]	3
Figura 2.2: Representação de uma montagem simples de uma PEMFC	7
Figura 2.3: Estrutura química da membrana Nafion <sup>®</sup> . Sendo $m \geq 1$ , $n = 2$ , $x = 6-10$ e $y = 1$	10
Figura 2.4: Estrutura ideal proposta para um eletrodo de uma PEMFC. Fonte: [LARMINE & DICKS, 2003]	11
Figura 2.5: Condutividade elétrica de alguns materiais à temperatura ambiente	17
Figura 2.6: Modelo de bandas para um sólido isolante típico e para semicondutores inorgânicos. Fonte: [ATKINS & JONES, 2001]	18
Figura 2.7: Estados de oxidação da polianilina	20
Figura 2.8: Representação de um circuito equivalente para um sistema eletroquímico simples.	24
Figura 2.9: Gráfico de Bode para um sistema eletroquímico simples, com as curvas de Bode $ Z $ e Bode Fase.	25
Figura 2.10: Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.	26
Figura 2.11: Diagrama de Nyquist representando o comportamento ideal de um filme polimérico eletroativo	27
Figura 4.1: Espectro na região do infravermelho do compósito PSSO <sub>3</sub> H/PAni, na composição 50/50 m/m	35
Figura 4.2: Curvas (a) termogravimétrica e (b) de DSC, referente ao segundo aquecimento, do compósito PSSO <sub>3</sub> H/PAni, na composição 50/50 m/m	36

Figura 4.3: Micrografias MEV do compósito PSSO <sub>3</sub> H/PAni, na composição 50/50 m/m, em diferentes regiões. Imagens obtidas de superfície (a) e (d), e de superfície da fratura (b). Imagens de superfície obtidas com BSE (detector de elétrons retroespalhados): (c)	39
Figura 4.4: Imagens de microscopia óptica do compósito PSSO <sub>3</sub> H/PAni, na composição 50/50 m/m, em diferentes regiões da amostra analisada	40
Figura 4.5: Estrutura proposta para o compósito em estudo, PSSO <sub>3</sub> H/PAni	41
Figura 4.6: Representação de uma célula eletroquímica assimétrica. A linha (····) representa os potenciais de junções locais, que são pequenos e constantes. A linha (—) representa as interfaces com as maiores diferenças de potencial [BUCK, 1990]	43
Figura 4.7: Curva cronopotenciométrica do compósito PSSO <sub>3</sub> H/PAni, na composição 50/50 m/m	43
Figura 4.8: Voltamograma cíclico do compósito PSSO <sub>3</sub> H/PAni, na composição 50/50 m/m, a 40 mV s <sup>-1</sup>	44
Figura 4.9: Voltamograma cíclico típico de um filme de polianilina, na forma de sal de esmeraldina, com o efeito electrocrômico em função do sistema redox do polímero. Solução de HCl 1,0 M e v = 50 mV s <sup>-1</sup> . Fonte: [MATTOSO, 1996]	45
Figura 4.10: Diagramas de Bode  Z  e Bode Fase do compósito PSSO <sub>3</sub> H/PAni, na composição 50/50 m/m, das medidas de EIE realizadas sob imposição potenciais positivos: (a) 0,1 V e 0,2 V, e (b) 0,4 V e 0,6 V	47
Figura 4.11: Diagramas de Nyquist do compósito PSSO <sub>3</sub> H/PAni, na composição 50/50 m/m, das medidas de EIE realizadas sob imposição potenciais positivos: (a) 0,1 V e 0,2 V, e (b) 0,4 V e 0,6 V	48
Figura 4.12: Diagramas de Bode  Z  e Bode Fase (a), e de Nyquist (b), do compósito PSSO <sub>3</sub> H/PAni, na composição 50/50 m/m, das medidas de EIE realizadas sob imposição de potenciais negativos: -0,9 V, -1,1 V e -1,3 V	49
Figura 4.13: Representação de uma célula simétrica. A linha (····) representa os potenciais de junções locais, que são pequenos e constantes. A linha (—) representa as interfaces com as maiores diferenças de potencial. Fonte: [BUCK, 1990]	53
Figura 4.14: Diagramas de Bode (a), e de Nyquist (b) com zoom na região de alta frequência, do compósito PSSO <sub>3</sub> H/PAni, na composição 50/50 m/m, como membrana, obtidos da medida de EIE em potencial de circuito aberto.	54
Figura 4.15: Gráficos da diferença de potencial entre os eletrodos de referência,	57

$\Delta E_{\text{Ref1-Ref2}}$ , em função da corrente aplicada  $I$ , com análise de regressão linear para (a) compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni, e (b) Nafion<sup>®</sup> 117 (padrão de comparação)

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Tipos de células a combustível e suas propriedades	5
Tabela 4.1: Valores de propriedades físicas, obtidos das curvas de DSC para o compósito PSSO <sub>3</sub> H/PAni em diferentes composições	37
Tabela 4.2: Valores de propriedades físicas, obtidos das curvas de DSC para a blenda PS/PAni, estudada por MARTINS, 2002	38
Tabela 4.3: Valores de Raf para a frequência de 10 <sup>4</sup> Hz, obtidos dos diagramas de Nyquist sob diferentes potenciais	52
Tabela 4.4: Propriedades físicas obtidas das medidas de condutividade para o compósito PSSO <sub>3</sub> H/PAni, e para a membrana Nafion <sup>®</sup> 117	58
Tabela 4.5: Valores de literatura da condutividade iônica da membrana Nafion <sup>®</sup> 117, e as técnicas empregadas para a determinação dessa propriedade	59

## Nomenclatura

### *Letras Latinas*

E	potencial	[V]
I	corrente	[A]
R	resistência	[ $\Omega$ ]
R <sub>A</sub>	resistência de área	[ $\Omega \text{ cm}^2$ ]
R <sub>af</sub>	Resistência de alta frequência	[ $\Omega$ ]
A	área da amostra	[ $\text{cm}^2$ ]
Z	impedância	[ $\Omega$ ]
f	frequência	[Hz]
L	espessura	[ $\mu\text{m}$ ]
M	molar	[ $\text{mol L}^{-1}$ ]
S	siemens	[ $1\Omega^{-1}$ ]
T <sub>g</sub>	temperatura de transição vítrea	[ $^{\circ}\text{C}$ ]
C <sub>p</sub>	capacidade calorífica	[ $\text{J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]

.....

### *Letras Gregas*

$\mu$	[ $10^{-6}$ ]
$\Omega$	ohm (V/A)
$\omega$	frequência angular
$\theta$	ângulo de fase

$\kappa$	condutividade iônica
$\Delta$	variação de uma propriedade
$\rho$	resistividade

.....

### *Abreviações*

CaC	célula a combustível
PEMFC	célula a combustível de membrana polimérica (proton exchange membrane fuel cell)
DMFC	célula a combustível de carbonato fundido (direct methanol fuel cell)
AFC	célula a combustível alcalina (alkaline fuel cell)
PAFC	célula a combustível de ácido fosfórico (phosphoric acid fuel cell)
MCFC	célula a combustível de carbonato fundido (molten carbonate fuel cell)
SOFC	célula a combustível de óxido sólido (solid oxide fuel cell)
MEA	conjunto eletrodo/membrana/eletrodo (membrane/electrode assembly)
CHP	sistemas combinados de calor e potência
GDE	eletrodo de difusão gasosa
PSSO <sub>3</sub> H/PAni	poliestireno sulfonado/ polianilina
PSS	poliestireno sulfonado
PIC	polímero intrinsecamente condutor
DCE	dicloroetano
THF	tetrahidrofurano

KBr	brometo de potássio
KCl	cloreto de potássio
AgCl	cloreto de prata
O <sub>2</sub>	gás oxigênio
H <sub>2</sub>	gás hidrogênio
C	carbono
Pt	platina
ads	adsorvido

*Siglas*

**DEMA** Departamento de Engenharia de Materiais

.....

# Capítulo 1

## Introdução

A humanidade vive, nos dias atuais, o fim de uma era que foi caracterizada pelo uso extensivo de combustíveis fósseis, que levou à poluição ambiental e conseqüente mudança do clima do planeta. Fatores como esse, além do futuro declínio da produção de petróleo, que será acompanhado pelo aumento do preço do barril do óleo, além da instabilidade geopolítica e da crescente demanda energética mundial, resultam na necessidade de redução da importação de óleos e da garantia de formas energéticas que substituam os derivados do petróleo, principalmente para alguns dos grandes consumidores mundiais que não dispõem do mesmo, como Japão, Alemanha e China [VIDAL, 2004].

Nos últimos anos grande atenção tem sido dada ao desenvolvimento de uma tecnologia de geração de energia, alternativa às usuais - a célula a combustível (CaC). Sistema estratégico no tocante à utilização do hidrogênio como combustível, combina o oxigênio do ar ou oxigênio puro ao hidrogênio, gerando energia elétrica, além de calor e água como resíduos. O combustível pode ser obtido a partir de recursos naturais renováveis, como a biomassa, e também da energia solar, eólica, hidroelétrica ou geotérmica na eletrólise da água, além de recursos fósseis [SOLOMON & BANERJEE, 2005].

As células a combustível serão, brevemente, sistemas geradores de energia no próprio local de consumo, e serão utilizadas em meios de transporte e equipamentos portáteis. No Brasil, as áreas promissoras na utilização de CaCs são a automobilística e a de

geração de energia estacionária, com o fornecimento de energia próximo aos locais de consumo [BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY, 2005].

Dentre as tecnologias disponíveis de células a combustível, a célula a combustível de membrana polimérica, PEMFC, é a mais promissora. Ela opera a baixas temperaturas, entre 50 e 100 °C, é robusta, de fácil acionamento e desligamento, e apresenta alta eficiência com baixa emissão de poluentes. No entanto, a viabilização comercial dessa célula ainda não foi atingida, em função do seu custo.

A redução dos custos deverá se estender das matérias-primas até a manufatura das células e seus componentes, além de ganhos com a escala de produção. Uma redução na parte de matéria-prima deverá envolver uma combinação de materiais alternativos com custos menores e uma redução na quantidade de materiais de alto custo [BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY, 2005].

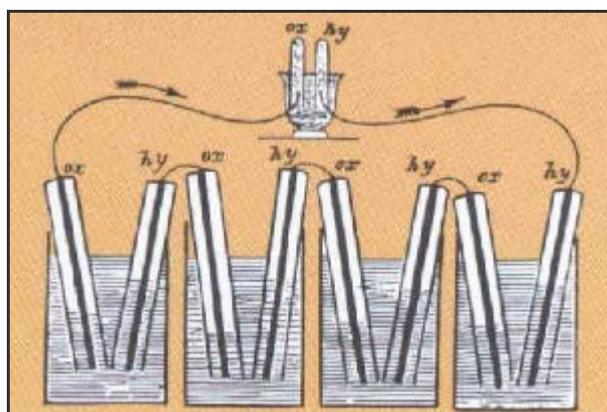
A motivação deste trabalho de mestrado se insere nesse contexto. Estudou-se um compósito de poliestireno sulfonado/polianilina (PSSO<sub>3</sub>H/PAni), que é um material alternativo e de baixo custo de preparo, para possível utilização em uma PEMFC.

A estabilidade térmica do compósito, as propriedades químicas e morfológicas foram caracterizadas. As propriedades eletroquímicas foram estudadas correlacionando com a estrutura do material, e a condutividade protônica do compósito determinada pela medida da resistência do material, utilizando a técnica eletroquímica galvanodinâmica, com aplicação de uma varredura de corrente.

## Capítulo 2

### Revisão da literatura

A célula a combustível é mais antiga que o motor de combustão interna, criado por Nikolaus August Otto em 1876, e o motor de compressão/ignição, criado por Rudolf Diesel em 1892. Ela foi demonstrada pela primeira vez em 1839 por William Robert Grove, que durante a realização de um experimento de eletrólise da água, imaginou o processo inverso, o da reação do hidrogênio com oxigênio para gerar eletricidade, figura 2.1 [ST-PIERRE & WILKINSON, 2001].



**Figura 2.1:** Esquema de operação da célula a combustível idealizada por Grove e publicada na *Philos. Mag., Ser. 3*, em 1839. Fonte: [GROVE, 2005]

O desenvolvimento dessa tecnologia ocorreu de forma lenta em função de diversos fatores, dentre eles o sucesso da máquina de combustão interna associado à indústria do petróleo, até que em 1960, com o interesse da NASA pelas células na utilização como sistema auxiliar de geração de energia nas missões espaciais Gemini e Apollo, e o sucesso obtido nesses programas, resultaram num novo ímpeto às pesquisas nesta área [LARMINE & DICKS, 2003; COSTAMAGNA & SRINIVASAN, 2001; ST-PIERRE & WILKINSON, 2001].

## **2.1 Princípios básicos das células a combustível**

Uma célula a combustível é um conversor eletroquímico de operação contínua, devido à alimentação contínua de um combustível (gases reagentes), que transforma energia química em energia elétrica, e produz água e calor.

A figura 2.1 demonstra razoavelmente o princípio básico de funcionamento de uma célula a combustível. A corrente produzida neste experimento era muito pequena, o que levou ao desenvolvimento de uma célula simples, que consiste de eletrodos porosos, planos, separados por um eletrólito. A estrutura porosa do eletrodo permite a penetração do eletrólito por um lado, e de gases por outro lado, para maximização da área de contato entre o eletrodo, o eletrólito e o gás [LARMINE & DICKS, 2003].

## **2.2 Tipos de células a combustível**

Atualmente existem seis tipos de células a combustível considerados sistemas viáveis de aplicação comercial até um futuro próximo [HUNT, J., 2004]. Esses são diferenciados pelo eletrólito empregado e conseqüentemente a temperatura de operação e aplicação, tabela 2.1.

**Tabela 2.1:** Tipos de células a combustível e suas propriedades.

<b>Tipo</b>	<b>Temperatura de operação / °C</b>	<b>Aplicações</b>
Membrana polimérica (PEMFC)	50-100	Veículos e aplicações portáteis, e unidades estacionárias pequenas.
Membrana polimérica (DMFC)	20-90	Sistemas eletrônicos portáteis.
Alcalina - KOH (AFC)	50-200	Segmento aeroespacial e aplicações militares.
Ácido Fosfórico (PAFC)	220	Unidades estacionárias de ~ 200 kW.
Carbonatos fundidos (MCFC)	650	Unidades estacionárias de médio a grande porte (> MW).
Cerâmicas – ZrO <sub>2</sub> (SOFC)	500-1000	Unidades estacionárias de 2 kW a multi-MW.

Fonte: [LARMINE & DICKS, 2003]

As aplicações portáteis incluem desde o setor militar até o mercado de massa de telefone celular. As pequenas aplicações estacionárias são voltadas ao mercado residencial e comercial, com funções de fornecimento de energia ininterrupta, *back-up* e de energia entre outros propósitos [BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY, 2005].

### 2.3 Desafios e vantagens

Os maiores desafios para tornar as células a combustível comercialmente disponíveis são a redução dos custos, o aumento da eficiência, e mais especificamente, a durabilidade. A maior parte do mercado de energia estacionária exige uma vida útil de 40.000 h e em sistemas de transporte, uma vida útil de 5000 h (170.000 km) [BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY, 2005].

As vantagens que as células a combustível oferecem justificam o investimento que grandes empresas estão fazendo para torná-las viáveis comercialmente [FLIPSEN et. al., 2000]:

- Variedade de combustíveis que podem ser empregados.
- Potência de alguns watts a muitos MW.
- Suas emissões são principalmente água e vapor, e o CO<sub>2</sub> quando se usa combustíveis fósseis.
- Simples, silenciosas e requerem pouca manutenção.

## **2.4 Célula a combustível de membrana polimérica (PEMFC)**

### **2.4.1 Breve histórico**

As células a combustível de membrana polimérica foram primeiramente desenvolvidas no início da década de 60 pela General Electric (GE), e aplicadas como sistema auxiliar de fornecimento de energia da nave Gemini nas missões espaciais da NASA. Nesse sistema foi usada a membrana de poliestireno sulfonado, que apresentou benefícios compensatórios, apesar do seu custo elevado e tempo de vida curto, de ~ 500 h [COSTAMAGNA & SRINIVASAN, 2001].

Posteriormente, uma nova membrana de ácido perfluorosulfônico - Nafion, produzida pela Du Pont foi incorporada às PEMFC. Grande contribuição ao avanço das células de membrana polimérica foi alcançada com as membranas perfluoradas, pois proporcionaram a esses sistemas um desempenho da célula em longo prazo, estabilidade térmica e elétrica, e resistência química [COSTAMAGNA & SRINIVASAN, 2001; KALHAMMER, 2000]. Por outro lado, o desenvolvimento comercial não foi concretizado de imediato. As pesquisas conduzidas pela GE, no período de 1960 a 1980 destinavam-se apenas a servirem aos programas das forças armadas e ao programa espacial dos EUA [SOUZA, 2002].

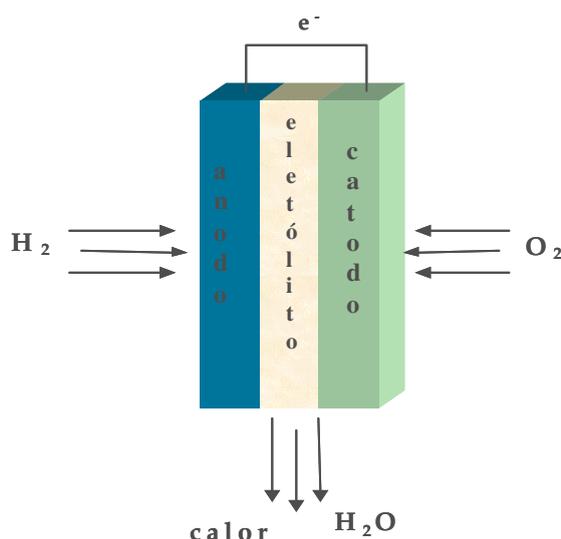
A possibilidade de aplicação viável das PEMFC em veículos elétricos, demonstrada pela empresa Ballard Technologies Corporation entre 1988 e 1989, com o emprego de membranas perfluoradas produzidas pela Dow Chemical, é considerada um marco inicial da comercialização mundial das PEMFC [LARMINE & DICKS, 2003; SOUZA, 2002].

## 2.4.2 Aspectos gerais

As células a combustível de membrana polimérica são, atualmente, as células a combustível que mais se destacam em termos do desenvolvimento científico e tecnológico, tendo alcançado a fase de teste e demonstração. Entretanto, para a comercialização é fundamental o desenvolvimento em engenharia e otimização.

Elas operam a baixas temperaturas, são robustas, de fácil acionamento e desligamento, e apresentam baixa emissão de poluentes. As PEMFC superam todas as tecnologias de geração energética quando o quesito é a gama de aplicações que encontram [LARMINE & DICKS, 2003]. Elas são possíveis fontes de energia, desde alguns watts, para aparelhos celulares e outros aparelhos eletrônicos, como computadores, alcançando alguns kW para sistemas domésticos, os 5 a 200 kW para carros e ônibus, e sistemas industriais CHP, entre 100 kW a 2 MW [FLIPSEN et. al., 2000].

A PEMFC é uma célula a combustível de eletrólito ácido polimérico, composta basicamente pela unidade eletrodo/membrana/eletrodo (MEA) e pelos coletores de corrente, que são as placas bipolares. Os combustíveis geralmente empregados são o hidrogênio e o oxigênio ou ar, figura 2.2.



**Figura 2.2:** Representação de uma montagem simples de uma PEMFC.

O anodo da célula é o terminal negativo, e onde o hidrogênio é oxidado:



O catodo é o terminal positivo da célula e onde o oxigênio é reduzido:



Os elétrons produzidos no anodo devem passar por um circuito externo até o catodo. Simultaneamente, os íons  $\text{H}^+$  devem passar através do eletrólito ácido.

As reações se processam na superfície dos eletrodos, e os elétrons produzidos são removidos para o circuito externo. A velocidade na qual cada reação ocorre é proporcional à área do eletrodo. De grande importância é que o eletrólito ácido permita apenas a passagem de prótons, caso contrário, os elétrons fluiriam através do mesmo e não através do circuito externo, e se perderiam [LARMINE & DICKS, 2003; SLADE et. al., 2002; WALSBY, 2001; DAVIS, GANDERS & PLETCHER, 1997].

Outros aspectos mais gerais de uma PEMFC, mas também importantes são: o manuseio de água, o método de processamento do combustível, o controle térmico das células e o método de conexão em série das células – as placas bipolares

### 2.4.3 Princípios de funcionamento da MEA

A MEA é o coração da célula a combustível de membrana polimérica [COSTAMAGNA & SRINIVASAN, 2001]. Em relação às aplicações, a MEA é considerada um aspecto fundamental dessa tecnologia. Sua estrutura e composição são de vital importância para:

- Minimizar todas as formas de sobrepotencial e maximizar a densidade de potência.
- Minimizar a carga de metal nobre, e conseqüentemente o custo por kW dos eletrodos de difusão gasosa (GDE), por meio de maior utilização da área superficial de partículas nanométricas do eletrocatalisador.

- Manuseio térmico e de água efetivos.
- Atingir tempo de vida longo, que é uma condição fundamental para aplicações em sistemas de transporte, aplicações portáteis e unidades estacionárias.

O conjunto eletrodo-membrana-eletrodo é composto por cinco camadas em forma de sanduíche: duas camadas de difusão gasosa, duas camadas catalíticas (catódica e anódica) em geral depositadas sobre os eletrodos, e o eletrólito de condução protônica [THAMPAN et. al., 2001].

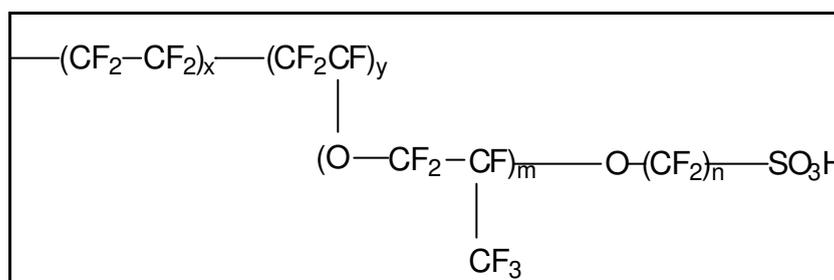
#### **2.4.3.1 Eletrólito de condução protônica**

O eletrólito de condução protônica é um polímero condutor de prótons, funcionando então como uma membrana seletiva de íons, impermeável aos gases reagentes e separando os eletrodos. Os tipos de eletrólito polimérico utilizados pelas empresas que desenvolvem as PEMFC são polímeros ácidos perfluorados. O Nafion<sup>®</sup>, produzido pela Du Pont, foi estabelecido como o eletrólito polimérico padrão, com o qual todos os outros eletrólitos desenvolvidos devem ser comparados [LARMINE & DIKS, 2003; SLADE et. al., 2002], e sua estrutura sustenta as razões para isso, pois:

- É um ácido perfluorosulfônico com uma estrutura similar a do Teflon, exceto por ter cadeias laterais com ligações do tipo éter, seguidas por grupos CF<sub>2</sub>, e então do grupo ácido sulfônico. A elevada eletronegatividade do átomo de flúor ligado ao mesmo átomo de C que o grupo sulfônico SO<sub>3</sub>H torna o ácido sulfônico um superácido. Isto permitiu a princípio um aumento de duas ordens na condutividade específica da membrana, quando comparada aos ácidos sulfônicos de poliestireno [COSTAMAGNA & SRINIVASAN, 2001].
- A sua microestrutura é vista como domínios segregados de carbonos fluorados e clusters hidratados, que são as pontas das cadeias com grupos sulfonados hidratados. A permuta de cátions através da membrana ocorre através da interconexão de domínios hidratados, onde neste mecanismo o polímero se dilata por absorção de água sendo a condutividade da membrana proporcional ao seu conteúdo de água, o que limita a temperatura em 100 ou 120 °C no caso de se

trabalhar sob pressão, e o movimento de prótons acompanha o deslocamento das moléculas de água, que saem do lado do anodo para o lado do catodo da membrana. Esta estrutura consiste num filme relativamente rígido e estável mecanicamente [LARMINE & DICKS, 2003; SLADE et. al., 2002; CHEN & LEDDY, 2000].

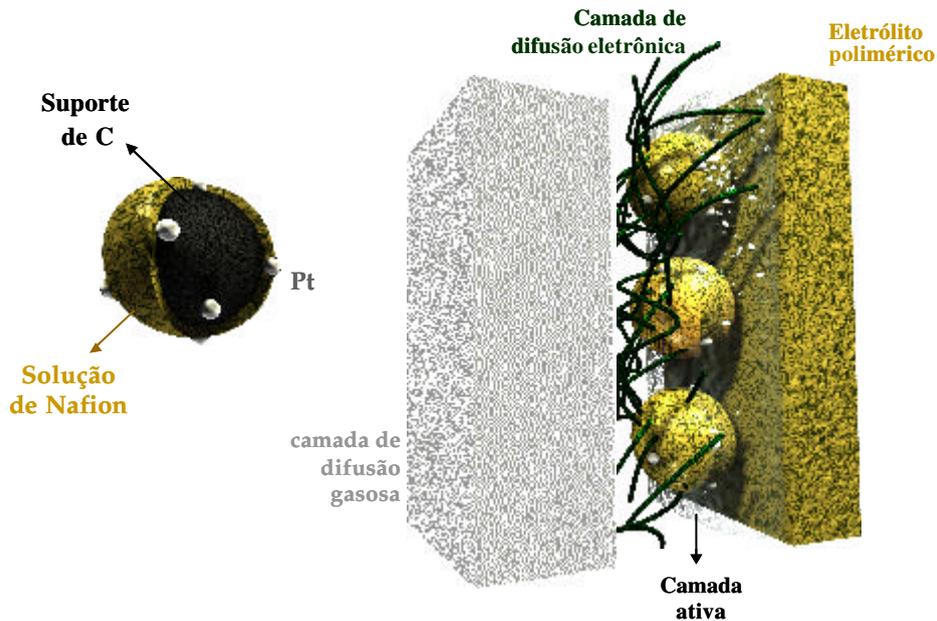
Muitos modelos foram propostos no intuito de descreverem a estrutura das membranas perfluoradas de troca iônica. Possivelmente o que considera uma trifase é o mais simples: uma fase de fluorocarbono (unidades de  $-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2$ , que é a cadeia orgânica central do PTFE), uma região interfacial (contém ligações éter e conectam a parte central à terceira fase) e clusters iônicos (é a terceira fase constituída de íons  $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ ), figura 2.3 [KESTING, 1985; YEAGER & EISENBERG, 1982].



**Figura 2.3:** Estrutura química da membrana Nafion<sup>®</sup>. Sendo  $m \geq 1$ ,  $n = 2$ ,  $x = 6-10$  e  $y = 1$ .

#### 2.4.3.2 Eletrodos de difusão gasosa (GDE)

O estado da arte dos eletrodos de uma PEMFC, figura 2.4, consiste de: (i) camada de difusão gasosa - substrato de Teflon ; (ii) camada de difusão eletrônica - onde partículas de carbono com tamanho na faixa de distribuição nanométrica estão dispersas no Teflon; (iii) camada ativa, onde as partículas de carbono são suportes para as partículas de Pt, podendo conter Teflon ou não. O eletrólito polimérico penetra parcialmente os poros desta camada (iv) [LARMINE & DICKS, 2003; COSTAMAGNA & SRINIVASAN, 2001; THAMPAN et. al., 2001].



**Figura 2.4:** Estrutura ideal proposta para um eletrodo de uma PEMFC.

Fonte: [LARMINE & DICKS, 2003]

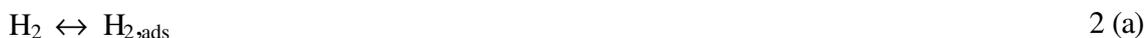
Todas as camadas são altamente porosas. As propriedades de condução diferem entre as mesmas, uma vez que nas camadas de suporte e de difusão ocorre a condução eletrônica, enquanto na camada ativa, devido à sobreposição do eletrodo com a membrana, dois passos paralelos se dão: a condução protônica e a eletrônica. Geralmente a camada ativa tem espessura de 10 - 100  $\mu\text{m}$ , e a espessura do eletrodo um total de 300 - 400  $\mu\text{m}$ .

Os gases de alimentação da célula são introduzidos através dos canais de fluxo, impressos nas placas coletoras de corrente, geralmente feitas de grafite. O hidrogênio é alimentado à célula junto ao compartimento anódico, e em contato com o eletrocatalisador é oxidado por catálise, originando a formação de prótons e elétrons. Os prótons difundem através da solução eletrolítica dentro da camada de catalisador até a membrana polimérica para chegar ao catodo, onde em presença do potencial do eletrodo e dos elétrons oriundos da corrente externa, se recombina com o  $\text{O}_2$ , formando água líquida. Os elétrons liberados na superfície do eletrocatalisador anódico são conduzidos por meio do suporte catalítico

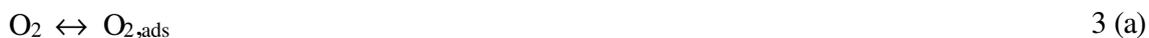
(carbono/catalisador) e das fibras de carbono da camada de difusão gasosa, até o coletor de corrente, onde então são conduzidos ao circuito externo.

Os processos físicos, químicos e eletroquímicos que ocorrem no conjunto ânodo/eletrólito/cátodo são complexos. O sistema eletrodo/eletrocatalisador deve maximizar a interface trifásica gás-líquido-sólido, ou seja, as fases: partículas de catalisador, o suporte de C, a região hidrofílica que contém o eletrólito e qualquer região hidrofóbica que contém Teflon, aumentando consideravelmente a velocidade dos processos eletródicos, uma vez que a alta atividade catalítica é necessária a fim de se obter altas densidades de corrente.

As reações anódicas e catódicas são catalisadas na interface eletrodo/eletrólito. Conforme WENDT, GÖTZ & LINARDI (2000), o efeito catalítico no anodo resume-se na ruptura por adsorção química da molécula de  $H_2$ , enquanto no catodo somente no enfraquecimento da ligação oxigênio/oxigênio, também por adsorção química da molécula de  $O_2$ . A decomposição eletroquímica do hidrogênio pode ser descrita como:



A redução do oxigênio, entretanto, é mais complicada e envolve um maior número de etapas, pela formação do produto intermediário peróxido de hidrogênio.



#### **2.4.4 Desafio principal**

O desenvolvimento de componentes a baixo custo e de alto desempenho é um fator crítico e importante para que as PEMFC alcancem o sistema global de mercados, requerendo intensa investigação de novos materiais, além de pesquisa em engenharia, pois uma alta eficiência é necessária para ocorrer uma melhora nas dimensões da célula, como volume e peso [BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY, 2005; HUNT, J., 2004; SCHERER, 1997].

#### **2.5 Materiais alternativos para eletrodos de difusão gasosa**

Grande interesse na investigação de materiais alternativos para eletrodos surgiu nos últimos anos. RAJESH et. al. (2005) desenvolveram um material híbrido, baseado em óxido de metal de transição e polímero condutor, como suporte catalítico para a deposição de nanopartículas de Pt. O material apresentou alto desempenho na eletrooxidação do metanol, que é uma reação importante nas DMFC.

Em uma comunicação recente apresentou-se a eletrooxidação de ácido ascórbico em um anodo recoberto com polianilina como material catalisador. O objetivo dos autores era a investigação de um novo combustível para utilização em CaCs, no caso, o ácido ascórbico, e a redução de custos com catalisadores de platina, visando a substituição desses pela polianilina, que é um polímero condutor de baixo custo de síntese e elevada estabilidade [MONDAL et. al., 2005].

QI, LEFEBVRE & PICKUP (1998) prepararam um novo suporte catalítico, poroso e condutor de prótons e elétrons para aplicação em PEMFC, pela deposição química de partículas de Pt no compósito de polímero condutor/polímero permeável a prótons, o polipirrol/poliestireno sulfonado. Eles mostraram que o material apresentou ser um suporte catalítico efetivo e estável para a redução do oxigênio no catodo de uma PEMFC.

De acordo com esses pesquisadores, um suporte catalítico ideal para utilização em eletrodos de uma PEMFC apresenta permeabilidade a gases e à água, além de

condutividade eletrônica e protônica, e poderia substituir ambos materiais utilizados atualmente - o suporte de carbono e o Nafion<sup>®</sup>.

Neste trabalho de mestrado investigou-se um material alternativo para possível aplicação como suporte catalítico em células a combustível de membrana polimérica. O compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni é um material similar ao preparado por Qi et. al., ou seja, um compósito de polímero condutor/polímero permeável a prótons.

## **2.6 Compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni**

A importância comercial dos polímeros tem direcionado uma intensa aplicação de compósitos em vários mercados, como o aeroespacial, automotivo, militar, entre outros [PANDEY et. al., 2005]. Compósitos ou blendas são termos que, segundo os tecnólogos de plásticos, classificam misturas homogêneas e heterogêneas de polímeros [DE PAOLI & MAIA, 1994].

Compósitos poliméricos de dois ou mais polímeros podem ser obtidos por mistura mecânica, evaporação de soluções diluídas, ou polimerização de um componente em uma matriz polimérica. Essas misturas são preparadas visando alcançar uma combinação sinérgica das propriedades dos componentes da mistura. Compósitos de polímeros condutores e isolantes são preparados no intuito de se obter materiais com boa propriedade mecânica e processabilidade, associadas à condutividade eletrônica [FU & WEISS, 1997; LASKA, ZAK & PRON, 1997; DE PAOLI & MAIA, 1994].

O poliestireno é um polímero termoplástico amorfo, de grande sucesso comercial dadas as propriedades de transparência, facilidade de fabricação, estabilidade térmica e baixo custo [MEISTER & MALANGA; BUBECK, 1994]. O poliestireno pode ser facilmente funcionalizado com a sulfonação, procedimento este que tem sido investigado intensivamente em função das possíveis aplicações que o poliestireno sulfonado pode ter em inúmeras áreas. Uma das mais importantes é a de separador seletivo de íons em sistemas de eletrólise e eletrodialise. Outra bastante citada é como dopante da polianilina solúvel em água, e considerando uma aplicação mais recente, como membrana condutora

de prótons em baterias e células a combustível [DEIMEDE et. al., 2000; GENIES et., al., 2001].

Os primeiros estudos da sulfonação de polímeros de alta massa molar foram publicados antes da segunda guerra mundial. MARTINS, RUGGERE & DE PAOLI (2003) citam que TURBAK, em 1962, publicou um estudo da sulfonação do poliestireno em fase homogênea, via reação com complexos de trietilfosfato e trióxido de enxofre em diclorometano.

A sulfonação de moléculas complexas é uma técnica amplamente empregada em processamento químico. É definida como uma reação de substituição usada para ligar covalentemente o grupo iônico  $\text{SO}_3\text{H}$  em uma molécula orgânica, podendo ser feita em meio heterogêneo, onde o polímero e o agente sulfonante existem em fases diferentes, ou em meio homogêneo, usando solventes clorados ou hidrocarbonetos [LARMINE & DICKS, 2003].

O grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  é altamente hidrofílico. Logo, a sulfonação cria, em um polímero hidrofóbico como o poliestireno, regiões hidrofílicas, resultando num material com características químicas e mecânicas interessantes, além da condutividade iônica e seletividade, sendo essas últimas em função da concentração de grupos iônicos no material [DAVIS, GENDERS & PLETCHER, 1997].

O sinal da carga dos grupos iônicos no polímero determina a que tipo de íons, cátions ou ânions, o material será permeável. Substituintes aniônicos, como o  $\text{SO}_3^-$ , introduzem ao material a permeabilidade a cátions. Além disso, a escolha do grupo iônico é um fator crítico considerando a natureza e a extensão das interações entre os íons migrantes no polímero e os grupos iônicos fixos.

A sulfonação do poliestireno também é empregada para compatibilização desse com vários polímeros que contêm nitrogênio, como por exemplo a polianilina. SAKHAROV et. al. (2004) prepararam um complexo de polianilina e poliestireno sulfonado por síntese enzimática. HOPKINS et. al. (2004) preparam nanocompósitos de PAni/PSS pelo método

interfacial, visando a preservação da propriedade de condução eletrônica da PANi e as propriedades mecânicas da matriz de poliestireno sulfonado.

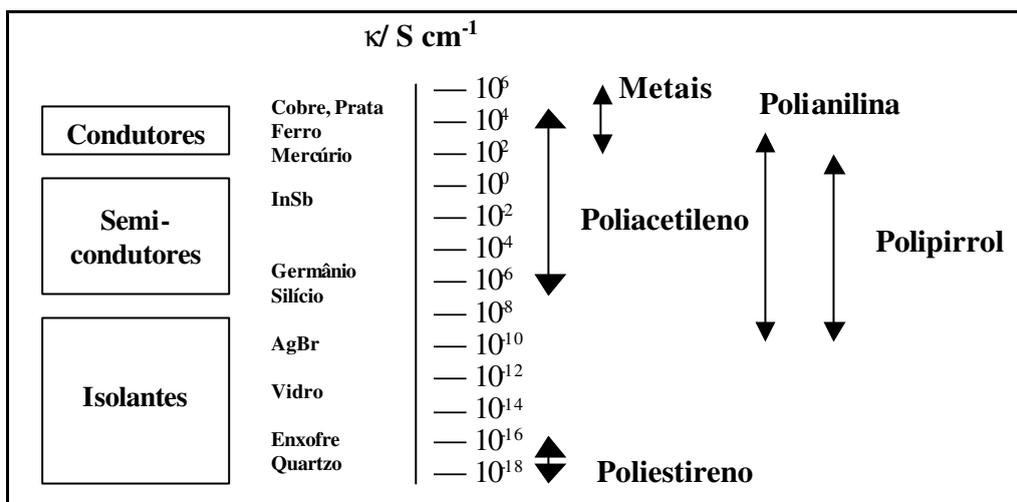
A PANi é conhecida por apresentar a melhor combinação das propriedades de estabilidade, condutividade e baixo custo. Como consequência, seus compósitos condutores estão muito próximos de serem aplicados em ampla escala industrial. Sobretudo, a escolha do método de produção desses compósitos é um problema que permanece sem solução, uma vez que o método de produção determina de forma significativa as propriedades desses materiais [PUD et. al., 2003; AZEVEDO, SOUZA & MELO, 1999; MATTOSO, 1996].

A polianilina é um polímero intrinsecamente condutor, de fórmula geral  $[-B-NH-B-NH-]_y[-B-N=Q=N-]_{1-y}]_x$ , onde B e Q denotam os anéis  $C_6H_4$  nas estruturas benzenóides e quinóides, respectivamente, com y unidades repetitivas no estado reduzido, e 1-y unidades repetitivas no estado oxidado [WANG et. al., 2002].

## 2.7 Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC)

Um polímero intrinsecamente condutor (PIC) é um material orgânico conjugado. Sua estrutura química é composta por ligações C=C conjugadas, onde os elétrons de caráter  $\pi$  podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon polimérico sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula.

A condutividade elétrica desses polímeros percorre uma faixa que vai dos materiais isolantes, como o PS, de condutividade de  $10^{-18} \text{ S cm}^{-1}$ , aos condutores metálicos, de condutividade acima de  $10^2 \text{ S cm}^{-1}$ , figura 2.5 [CHIACCHIO, 2004].



**Figura 2.5:** Condutividade elétrica de alguns materiais à temperatura ambiente.

A condutividade elétrica dos polímeros condutores intrínsecos pode ser explicada mediante uma analogia com o modelo de bandas para semicondutores inorgânicos, proposta por BREDAS, em 1985, conforme citação de DE PAOLI, PERES & DUEK, (1994).

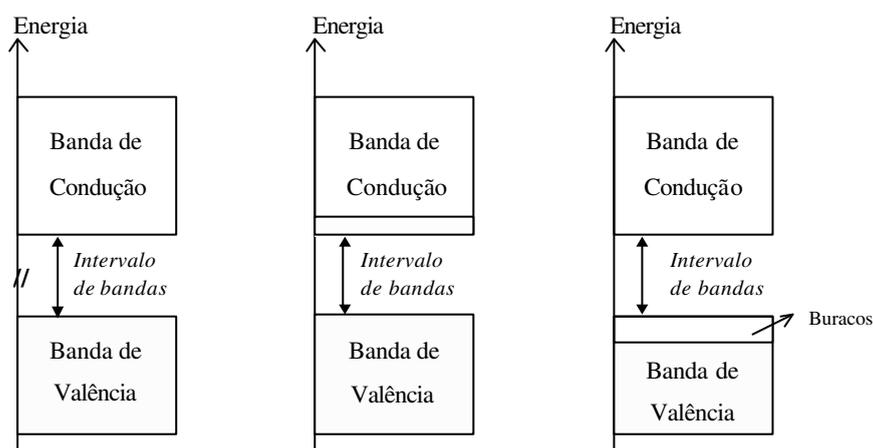
O modelo de bandas está baseado na teoria do orbital molecular, que é uma descrição da estrutura molecular, na qual os elétrons ocupam orbitais que se espalham pela molécula. Essa teoria assume que os elétrons pertencem à molécula como um todo [ATKINS & JONES, 2001].

Uma região de orbitais moleculares vazios ou incompletos é chamada de banda de condução. Como os orbitais vazios têm energias muito próximas, necessitam somente de uma pequena energia adicional para excitar um elétron do orbital molecular de mais alta energia para o orbital vazio localizado logo acima. Estes elétrons podem mover-se livremente através do sólido, de modo que podem carregar corrente elétrica.

Em um isolante, os elétrons de valência se distribuem sobre todo o orbital molecular, resultando em uma banda completa. Uma banda completa é denominada banda de valência. Existe um substancial intervalo de energias onde não há a presença de orbitais até os orbitais vazios, onde começa a banda de condução. Os elétrons da banda de valência

podem ser excitados na banda de condução somente através de uma grande incidência de energia.

Em um semicondutor, uma banda de condução vazia tem energia próxima a energia de uma banda de valência completa. Como resultado, quando o sólido é aquecido, elétrons podem ser excitados da banda de valência para a banda de condução, onde poderão se deslocar através do sólido. A capacidade de um semicondutor de transportar corrente elétrica pode também ser ampliada com a adição de elétrons na banda de condução ou a remoção de elétrons da banda de valência. Esta modificação é feita quimicamente pela dopagem do sólido, que consiste na inserção de elementos químicos no material, conforme figura 2.6.



*Sólido isolante típico.* A banda de valência está separada por um intervalo grande de energia da banda de condução

*Semicondutor tipo n.* Os elétrons adicionais fornecidos pelos átomos dopantes, ricos em elétrons, entram na banda de condução e agem como transportadores de corrente.

*Semicondutor do tipo p.* Os átomos dopantes removem eficientemente os elétrons da banda de valência, e os buracos remanescentes se tornam móveis, conduzindo eletricidade.

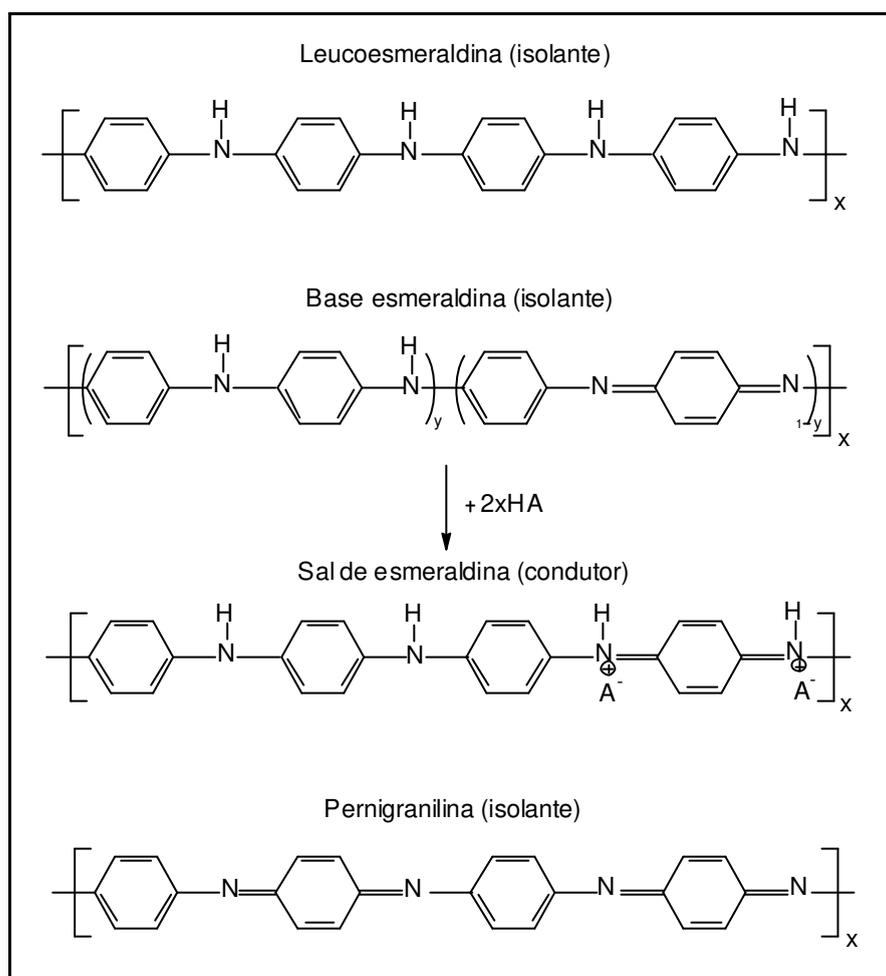
**Figura 2.6:** Modelo de bandas para um sólido isolante típico e para semicondutores inorgânicos. Fonte: [ATKINS & JONES, 2001]

O processo pelo qual um PIC passa de isolante a condutor é também chamado de dopagem; entretanto, nesses a quantidade de dopante é muito maior. Cargas são formadas no polímero, e contra-balanceadas por íons do dopante. Na maioria dos polímeros condutores, como o polipirrol e o politiofeno, o processo de dopagem ocorre simultaneamente à oxidação da cadeia. Supondo um desses polímeros dopado do tipo p, elétrons são removidos da cadeia durante a oxidação e há a inserção de ânions do dopante para contra-balancear a carga [GAZOTTI, 1998].

A polianilina e seus derivados formam uma nova classe de polímeros condutores, que apresentam um processo de dopagem único, onde não há variação do número de elétrons na cadeia polimérica (oxidação ou redução). O processo de dopagem ocorre por protonação dos nitrogênios, sendo preferencial nas unidades imínicas.

As unidades imínicas ou estruturas quinônicas possuem maior afinidade eletrônica e menor energia de ionização que as estruturas benzênicas, e quando protonadas, dão origem a uma estrutura chamada radical polisemiquinônico, consistindo de pólarons. Os pólarons são cargas localizadas na cadeia, acomodadas mediante fortes distorções do retículo, e geralmente estabilizadas pela inserção de íons na cadeia polimérica, como em complexos de transferência de carga [PUD et. al., 2003].

A polianilina na forma protonada é condutora, sendo o estado de oxidação esmeraldina, após a dopagem, a forma na qual o polímero apresenta os maiores valores de condutividade. A polianilina pode existir em diferentes graus de oxidação, que vai do estado totalmente reduzido, chamado leucoesmeraldina, que contém apenas unidades benzênicas, passando pelo estado esmeraldina, com 50 % de oxidação, ao estado totalmente oxidado, o pernigranilina, contendo somente unidades quinônicas. A figura 2.7, apresenta a estrutura do polímero nos diferentes estados de oxidação, além do estado esmeraldina na sua forma condutora, chamado sal de esmeraldina [SAKHAROV et. al., 2004].



**Figura 2.7:** Estados de oxidação da polianilina.

Os processos redox em polímeros condutores são, de certa forma, resultantes de processos de entrada e saída de íons na interface entre a matriz polimérica e a solução, e movimentos de íons no polímero em si [CHIACCHIO, 2004].

Muitas das aplicações dos PIC estão relacionadas às suas propriedades de transporte de carga e massa (ou condutividade elétrica). Desse modo, torna-se indispensável o conhecimento dos mecanismos de transporte nestes materiais, o qual pode ser obtido mediante o emprego de técnicas eletroquímicas de análise [GIROTTO & DE PAOLI, 1998].

## **2.8 Caracterização de polímeros por técnicas eletroquímicas**

A voltametria cíclica, a cronoamperometria, a cronopotenciometria e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) são técnicas eletroquímicas tradicionais. A última, no entanto, é uma ferramenta poderosa e uma das mais utilizadas em eletroquímica, por fornecer inúmeras informações dos sistemas estudados em um curto período de tempo [EASTON & PICKUP, 2005].

A EIE pode ser usada para investigar a dinâmica de ligação ou carga móvel no interior das regiões interfaciais de qualquer espécie de material líquido ou sólido, seja ele iônico, semicondutor, eletro-iônico ou mesmo isolante, como no caso dos materiais poliméricos [MAC DONALD, 1987].

Atualmente essa técnica tem sido muito aplicada em estudos eletroquímicos de células a combustível de membrana polimérica. EASTON & PICKUP (2005) publicaram recentemente um estudo da capacitância e propriedades do transporte iônico de camadas catalíticas para aplicação em eletrodos de células a combustível.

REN & PICKUP (1995) estudaram a propriedade de condução iônica de filmes de um composto de polímero condutor/polímero permeável a íons, polipirrol/poliestireno sulfonado, utilizando a técnica de EIE. Os resultados obtidos foram empregados para a construção de um modelo morfológico dos filmes poliméricos estudados, correlacionando estrutura e propriedade dos mesmos.

### **2.8.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

De forma geral, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica consiste da aplicação de uma perturbação ou estímulo elétrico ao sistema em estudo, que pode ser uma diferença de potencial ou corrente, e consequente observação da resposta a esse estímulo, em corrente ou diferença de potencial. Uma das grandes vantagens da técnica é permitir que o equilíbrio do sistema não seja alterado, por ser baseada em perturbações de pequena amplitude, gerando resultados de grande confiabilidade [EG&G, 1989].

Sistemas de corrente contínua (frequência zero) são considerados casos especiais de sistemas de corrente alternada, e exibem uma resistência ao fluxo de elétrons, a qual é definida pela lei de Ohm como:

$$E = R I \quad (4)$$

Em tais sistemas de corrente contínua, a resistência ao fluxo de elétrons é feita somente pelo elemento de circuito caracterizado como resistor. Em circuitos de corrente alternada, entretanto, o impedimento ao fluxo de elétrons é feito, além do resistor, por dois outros elementos de circuito, chamados de capacitores e indutores.

A oposição ao fluxo de elétrons combinada à perturbação provocada no sistema (um circuito de corrente alternada) é chamada impedância do sistema. A impedância pode ser expressa como um número complexo, onde o componente real é a resistência e o imaginário é o efeito combinado da capacitância e da indutância.

A perturbação é feita em potencial,  $E$ , medindo-se a variação em corrente,  $I$ , pois perturbações em potencial são muito mais rápidas. Assim, analogamente à definição da resistência pela lei de Ohm, a impedância  $Z$  pode ser definida como uma relação entre  $E$  e  $I$ :

$$E = Z I \text{ ou } Z = E / I \quad (5)$$

A corrente e o potencial em um experimento de corrente alternada são funções periódicas dependentes da frequência angular  $\omega$  e do ângulo de fase  $\theta$ . Tem-se então, para o potencial, a expressão:

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (6)$$

Onde  $\omega = 2\pi f$ , sendo  $f$  a frequência em que a corrente alternada oscila, e para a corrente, a expressão:

$$I = I_0 \sin (\omega t + \theta) \quad (7)$$

De forma análoga,  $Z$  é dependente da frequência  $\omega$  e do ângulo de fase  $\theta$ . Sendo  $Z$  uma grandeza vetorial complexa, pode ser representada por um número complexo  $Z = Z' + Z''j$ , onde  $Z'$  é a parte real, e  $Z''$  a parte imaginária, com  $j = \sqrt{-1}$ .

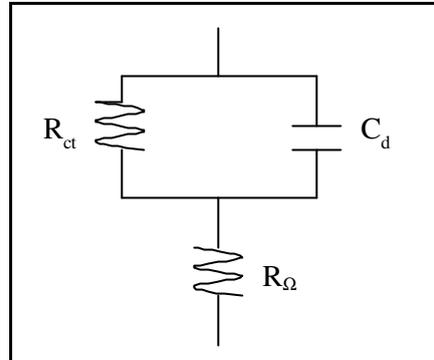
Várias perturbações senoidais são aplicadas ao sistema, sempre com a mesma amplitude, mas em uma varredura de frequências, gerando para o sinal de perturbação em cada frequência, uma resposta em impedância.

A avaliação e interpretação dos resultados de ensaios de impedância são feitas a partir da análise dos espectros obtidos, havendo uma variedade de formatos gráficos possíveis de serem obtidos, cada um deles oferecendo vantagens específicas para revelar as características do sistema analisado.

Fator de grande importância é o método empregado para o tratamento dos dados experimentais obtidos por EIE. Conforme DAMOS, MENDES & KUBOTA (2004), diferentes modelos de medida, como circuitos equivalentes ou modelos matemáticos podem ser utilizados para a obtenção de informações a partir dos dados de impedância eletroquímica.

A aplicação de circuitos equivalentes tem como fundamento as similaridades entre o comportamento da célula eletroquímica e um circuito elétrico de resistores, capacitores e indutores. O comportamento da dupla camada elétrica equivale a um capacitor de placas paralelas; a resistência à transferência de carga na interface eletrodo/solução é equivalente a um resistor. Dessa forma, uma representação da interface eletrodo/solução é viabilizada por meio de uma associação em paralelo entre um resistor ( $R_{ct}$ ) e um capacitor ( $C_d$ ), devido à contribuição dos processos faradaicos e capacitivos. Nessa interface passa uma corrente que é devida à migração de íons na solução, havendo um efeito resistivo da solução  $R_{\Omega}$  sobre esse processo [DAMOS, MENDES & KUBOTA, 2004].

Um sistema eletroquímico simples pode ser representado pelo circuito equivalente representado na figura 2.8.



**Figura 2.8:** Representação de um circuito equivalente para um sistema eletroquímico simples.

Para o circuito equivalente apresentado na figura 2.8,  $Z'$  e  $Z''$  são:

$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_{ct}^2 R_{ct}^2} \quad (8)$$

$$Z'' = \frac{\omega C_{ct} R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_{ct}^2 R_{ct}^2} \quad (9)$$

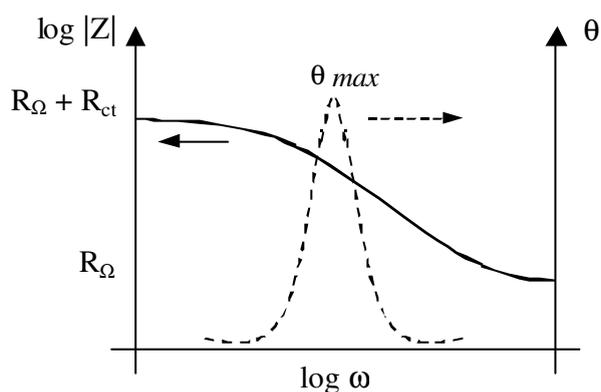
Desta forma, os efeitos da transferência de carga, da dupla camada elétrica, além dos efeitos da solução sobre os íons migrantes podem ser obtidos mediante a avaliação de diagramas de Bode e Nyquist. Adicionalmente, nos sistemas que apresentam efeitos significativos da impedância à transferência de massa, um elemento denominado impedância de Warburg pode ser introduzido ao circuito, visando simular as características do sistema experimental, tanto em processos que sofrem difusão linear, esférica ou sob convecção forçada [DAMOS, MENDES & KUBOTA, 2004].

### 2.8.1.1 Tipos de gráficos obtidos pela EIE

Os formatos mais comuns de gráficos são os Diagramas de Bode e Nyquist. A curva que mostra a variação de  $|Z|$  com a frequência,  $f$ , é conhecida como o Diagrama de Bode  $|Z|$ , a curva de variação de  $\theta$  com a frequência é conhecida como Diagrama de Bode Fase, e a curva de variação de  $Z'$  com  $Z''$  é conhecida como o Diagrama de Nyquist.

### 2.8.1.2 Gráficos de Bode

Com os gráficos de Bode pode-se examinar a impedância absoluta  $|Z|$  do sistema, e o ângulo de fase  $\theta$  da forma de onda resultante, em função da frequência, figura 2.9.

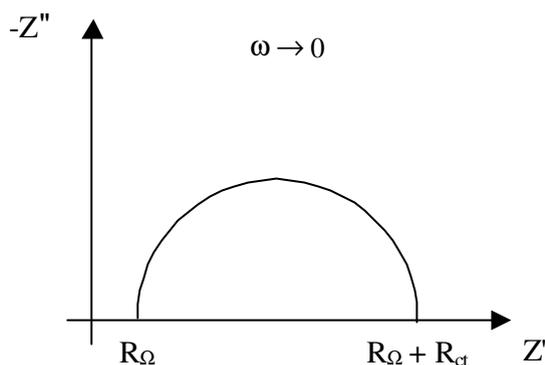


**Figura 2.9:** Gráfico de Bode para um sistema eletroquímico simples, com as curvas de Bode  $|Z|$  e Bode Fase.

### 2.8.1.3 Diagramas de Nyquist

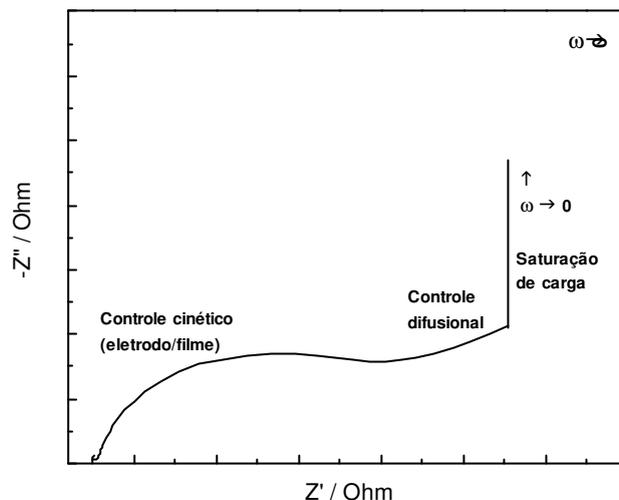
Este formato também é conhecido como diagrama plano de impedância complexa, sendo um dos mais utilizados na apresentação de medidas de impedância, por meio do qual pode-se observar os valores do componente imaginário da impedância,  $Z''$ , em função do componente real da impedância,  $Z'$ , para cada frequência de excitação. Se os experimentos forem executados em uma ampla faixa de frequência, será possível a separação de

diferentes eventos ocorridos no sistema, distinguindo-se os processos controlados pela cinética das reações redox, na região de altas frequências ( $\geq 10^4$  Hz), dos processos controlados pelo transporte de massa, visualizados na região de baixas frequências ( $< 10^1$  Hz).



**Figura 2.10:** Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.

O comportamento ideal do diagrama de Nyquist para um filme polimérico eletroativo, como por exemplo, um filme puro de polianilina, apresenta um semicírculo na região de altas frequências e uma variação linear em médias e baixas frequências. Na região de alta frequência, a transferência de elétrons entre o eletrodo e o filme polimérico é dominante. À medida que a frequência diminui, a difusão eletrônica no interior do filme torna-se significativa, refletindo na transição do semicírculo para uma reta, de inclinação igual a 1. A uma dada frequência, a inclinação da reta tende da unidade para o infinito, caracterizando assim o comportamento típico de um capacitor, figura 2.11 [BOTT, 1992].



**Figura 2.11:** Diagrama de Nyquist representando o comportamento ideal de um filme polimérico eletroativo.

A condutividade elétrica dos polímeros condutores é resultante da condutividade eletrônica e iônica. Materiais contendo esses polímeros, além de outros que exibem condutividade iônica, como a membrana Nafion<sup>®</sup>, podem ter essa propriedade determinada pela medida da resistência do material [DAVIS, GENDERS & PLETCHER, 1997].

### 2.8.2 Determinação da condutividade iônica

SLADE et. al. (2002) determinaram a condutividade iônica da série 1100 da membrana Nafion<sup>®</sup>, produzida pela Du Pont, através da medida da resistência da membrana, empregando a técnica galvanodinâmica de varredura de corrente.

Na determinação da resistência do material, utiliza-se uma célula eletroquímica simétrica, que bloqueia o transporte eletrônico, para materiais que exibem condutividade mista, sendo o material empregado como uma membrana [BUCK, 1990].

A resistência da membrana é determinada medindo-se a voltagem da célula para uma varredura de corrente aplicada à célula com a membrana, e construindo-se um gráfico

$\Delta E_{\text{cel}}$  em função da corrente aplicada,  $I$ . A resistência da célula,  $R_{\text{cel}}$ , é o coeficiente angular da reta. Uma nova medida de voltagem deve ser realizada, mas para a célula sem a membrana, para obtenção da resistência  $R'_{\text{cel}}$ .

A resistência da membrana é obtida pela expressão

$$R_{\text{mem}} = R_{\text{cel}} - R'_{\text{cel}} \quad (10)$$

A condutividade iônica  $\kappa$ , é então, determinada pela resistência de área da membrana  $R_A$ , onde  $A$  é a área, e  $L$  a espessura.

$$R_A = R_{\text{mem}}A \quad (11)$$

$$\kappa = L / R_A \quad (12)$$

## Capítulo 3

### Procedimento Experimental

#### 3.1 Síntese do Poliestireno

Um reator de 25 mL contendo estireno (13 g, 125 mmol) foi selado com um septo de borracha e degaseificado após três ciclos de congelamento e descongelamento. O reator foi aquecido a 110 °C com banho de óleo e mantido em atmosfera de N<sub>2</sub>. Após 8h, a mistura reacional foi diluída com um pouco de tetrahydrofurano (THF) e passada numa coluna neutra de alumina para remoção do catalisador. A solução foi então, precipitada duas vezes com excesso de solução 10% H<sub>2</sub>O/metanol sob agitação vigorosa, seguida de secagem a vácuo em temperatura ambiente (25 °C) por 48h.

#### 3.2 Sulfonação do Poliestireno

O poliestireno sintetizado foi sulfonado com acetilsulfato conforme o método de Makowski. A solução de acetilsulfato 1,0 M foi preparada e adicionada à solução de PS (1,0 g) dissolvido com dicloroetano (DCE) destilado. Um excesso de solução de acetilsulfato (0,02 mol) foi adicionado à mistura reacional, que foi agitada por 24 h a 40°C sob atmosfera de N<sub>2</sub>.

A reação de sulfonação foi interrompida pela adição de um excesso de 2propanol e resfriada à temperatura ambiente (25 °C). O poliestireno sulfonado foi precipitado em um grande volume de água quente sob agitação vigorosa, para eliminar completamente o

solvente e hidrolisar o acetilsulfato presente em solução. Depois, o produto foi filtrado e seco a vácuo à temperatura ambiente (25 °C) até massa constante. O grau de sulfonação do PS foi determinado por <sup>1</sup>H-NMR, utilizando CD<sub>3</sub>OD/D<sub>2</sub>O como solventes.

### **3.3 Síntese do compósito Poliestireno sulfonado/Polianilina**

A anilina foi previamente destilada e misturada à solução aquosa ácida de PSSO<sub>3</sub>H (2,0 g, 0,1 mmol) sob agitação por 8 h. A esta mistura foi adicionada uma solução aquosa ácida do agente oxidante APS, e a solução final foi dialisada por 8 h em meio ácido, para remoção de monômeros de anilina, oligômeros e agente oxidante. O compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni foi seco a vácuo à temperatura ambiente (25 °C).

Compósitos com grau de sulfonação de 60 %, e 50 % em massa de PAni, foram preparados conjuntamente ao Prof. Dr. Álvaro A. A. Queiroz, co-orientador deste trabalho, no Departamento de Física e Química da Universidade Federal de Itajubá.

### **3.4 Caracterização do compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni**

#### **3.4.1 Caracterização química e térmica**

O estudo dos grupos químicos componentes do compósito foi realizado através de Espectroscopia de Infra-Vermelho (FTIR) na região de 4000 a 400 nm, realizada no Espectrofotômetro FTIR Nicolet 520. A amostra foi moída com nitrogênio líquido e a medida realizada com KBr 1%.

A estabilidade térmica do compósito foi estudada por Termogravimetria (TGA) no equipamento Universal V2.3C TA Instruments. A amostra foi submetida a um aquecimento da temperatura ambiente a 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de Ar.

A temperatura de transição vítrea (Tg) do compósito foi obtida por ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) no equipamento Universal V2.3C TA

Instruments. A amostra foi submetida a um primeiro aquecimento de 30 °C a 250 °C, seguido de uma isoterma de 5 min a 250 °C, resfriamento a 30 °C, isoterma de 5 min a 30 °C, e um segundo aquecimento até 250 °C, sob atmosfera de Ar, e taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup>. A leitura da temperatura de transição vítrea foi efetuada no segundo aquecimento.

### **3.4.2 Caracterização morfológica**

A morfologia do compósito foi estudada por Microscopia Óptica, no Microscópio Óptico Olympus BX 60M, e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no equipamento JEOL Modelo JXA 840-A. As amostras nas análises por MEV foram previamente metalizadas em ouro. Micrografias da superfície de fratura foram obtidas após fratura das amostras com nitrogênio líquido. Utilizou-se detector de elétrons retroespalhados (BSE) em algumas micrografias.

### **3.4.2 Caracterização eletroquímica**

#### **3.4.2.1 Caracterização do compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni como eletrodo**

Utilizou-se uma célula eletroquímica assimétrica, com três eletrodos, onde:

- Eletrodo de referência: Ag/AgCl.
- Eletrodo de trabalho: compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni, na composição 50/50 m/m. Área retangular exposta de 3 cm<sup>2</sup>.
- Contra-eletrodo: folha de Pt com área de 3,75 cm<sup>2</sup>.
- Eletrólito: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 M. Volume de solução usada na célula: 50 mL.

Empregaram-se as técnicas de Cronopotenciometria, Voltametria Cíclica (VC) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Em todos os experimentos utilizou-se o potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 12. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente (27 °C).

A técnica de cronopotenciometria foi empregada para obtenção do potencial de circuito aberto da célula. Realizou-se a medida em 1000 s.

Empregou-se a voltametria cíclica para estudo dos processos redox da PANi no compósito e verificação da resposta do mesmo. A medida foi realizada com velocidade de varredura de  $40 \text{ mV s}^{-1}$ , entre  $-0,2 \text{ V}$  e  $1,0 \text{ V}$  potencial inicial de  $-0,2 \text{ V}$ , potencial de vértice 1 de  $+1,0 \text{ V}$  e potencial de vértice 2 de  $-0,2 \text{ V}$ .

As medidas de impedância foram realizadas sob aplicação de diferentes potenciais, no estado estacionário. Utilizou-se o Potenciostato Autolab PGSTAT 12 e amplificador de sinais FRA (*Frequency Response Analysis*). A faixa de frequência empregada foi de  $10^0$  a  $10^5 \text{ Hz}$ , com perturbações senoidais de  $10 \text{ mV}$ . Aplicou-se um pré-tratamento para a realização das medidas, de 30 s de tempo de equilíbrio.

#### **3.4.2.2 Caracterização do compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni como membrana**

Utilizou-se uma célula eletroquímica simétrica, com quatro eletrodos, onde:

- Eletrodos de referência: Ag/AgCl, imersos em capilares de Luggin com solução de KCl 3 M.
- Eletrodo de trabalho e contra-eleto-rodo: folhas de Pt com área de  $7,5 \text{ cm}^2$ .
- Membrana: compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni, na composição 50/50 m/m. Área circular exposta de  $3,14 \text{ cm}^2$ .
- Eletrólito: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 M. Volume de solução usada na célula: 500 mL.

Empregaram-se as seguintes técnicas de caracterização: Galvanodinâmica com aplicação de varredura de corrente e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). As medidas foram realizadas à temperatura ambiente ( $27 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

O estudo da condutividade protônica foi realizado pela medida da resistência do material, empregando-se a técnica galvanodinâmica com aplicação de varredura de correntes lineares entre 0 e 1 mA, entre os eletrodos de platina, no Potenciostato

Omnimetria PG-05. A diferença de potencial entre os eletrodos de referência foi medida com o multímetro Minipa ET - 2500. Os valores de potencial foram registrados após estabilização. A membrana Nafion<sup>®</sup> 117, fornecida pela Du Pont, foi estabelecida como padrão de comparação das medidas, e tratada previamente, de acordo com o método padrão descrito por SLADE et. al. (2002), para assegurar pureza e o máximo de hidratação.

Primeiramente, aqueceu-se a membrana em solução a 2% em volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na faixa de temperatura de 70-80 °C, por 2 h. Em seguida, a membrana foi resfriada, lavada com água deionizada e imersa em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M por 47 h. Após esse período, a membrana foi lavada com água deionizada e fervida em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02 M, por 1 h. Novamente lavou-se a membrana com água deionizada para remoção de ácido.

A medida de impedância foi obtida com um Analisador de Resposta de Frequência FRA acoplado a um Potenciostato Autolab PGSTAT 12. A faixa de frequência empregada foi de 10<sup>2</sup> a 10<sup>5</sup> Hz, com perturbações senoidais de 10 mV. Aplicou-se um pré-tratamento para a realização das medidas, de 30 s de tempo de equilíbrio e 120s de espera do potencial de circuito aberto.

## Capítulo 4

### Resultados e discussão

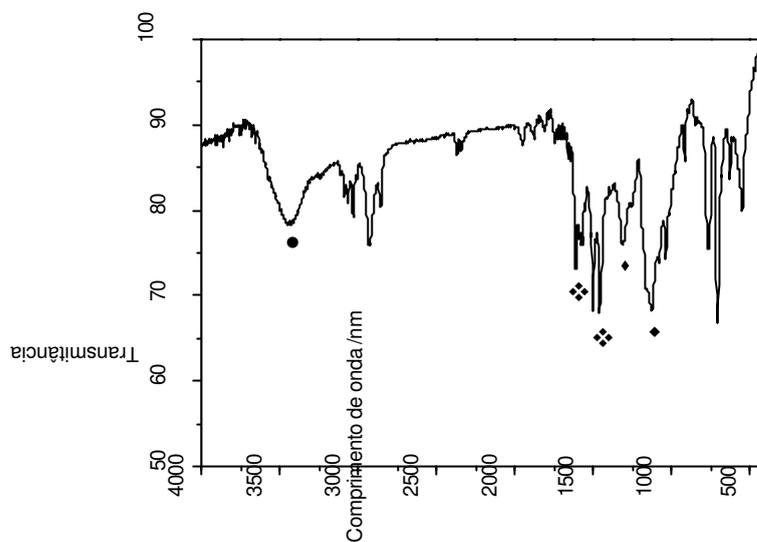
O compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni, cuja composição é 60 % de sulfonação e 50 % em massa de PAni, foi estudado mediante as seguintes caracterizações: química e estrutural, térmica, morfológica e eletroquímica.

#### 4.1 Caracterização química e térmica: análises por Infravermelho, TGA e DSC

A figura 4.1 apresenta o espectro de FTIR do compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni na região entre 4000 e 400 nm. Absorções em 1593 e 1483 nm (❖) são características da PAni e do seu estado de oxidação, correspondendo ao estiramento das ligações C=C de anéis quinônicos e benzênicos da polianilina no estado de oxidação esmeraldina na forma dopada, respectivamente. A semelhança na intensidade dessas duas bandas é um segundo indicativo do estado de oxidação da PAni referente à base esmeraldina [WANG et. al., 2002].

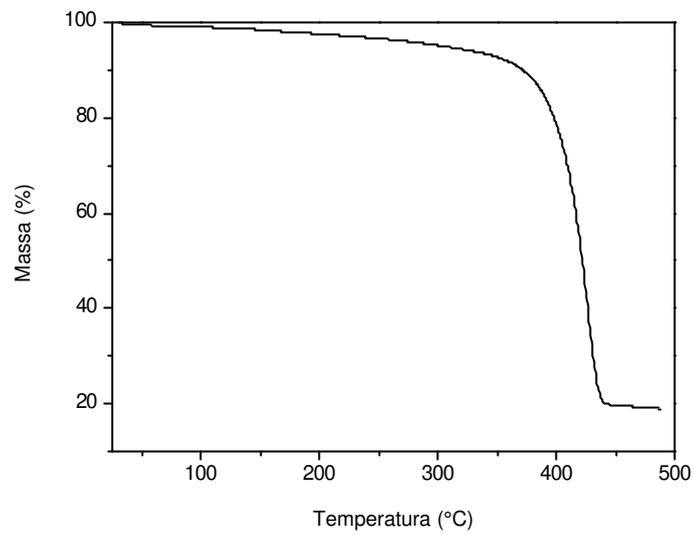
A absorção em 1302 nm (◆), referente ao estiramento das ligações C<sub>aromático</sub>-N, confirma que na amostra investigada a PAni se encontra na forma dopada, considerando que o polímero na forma não dopada apresenta o mesmo pico de absorção na região de 1310-1313 nm [SAKHAROV et. al., 2004].

A banda em 3443 nm (●) é um bom indicativo de interações ácido-base entre o poliânion dopante e grupos amina da PAni. A absorção específica do grupo sulfônico, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, se encontra em 1120 nm (◆) [GENG et.al., 1995].

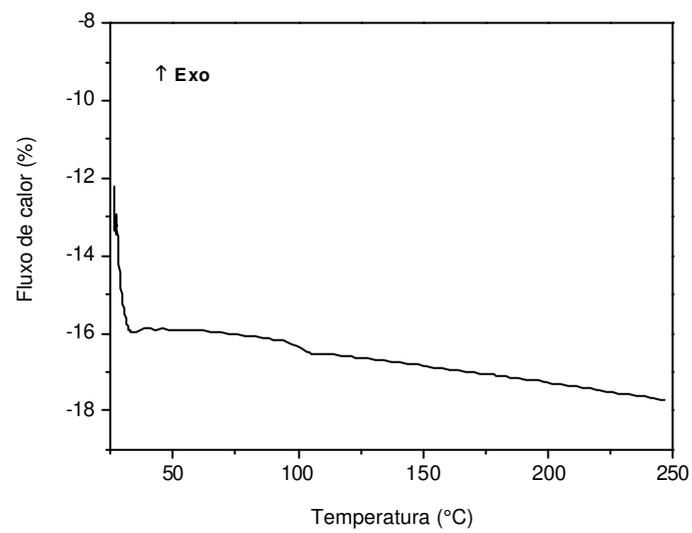


**Figura 4.1:** Espectro na região do infravermelho do compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni, na composição 50/50 m/m.

A caracterização térmica do compósito em estudo foi realizada pela análise das curvas termogravimétrica e de DSC, figura 4.2. Na curva termogravimétrica observa-se por volta de 250 °C, o início de um processo acentuado de perda de massa, que é característica da decomposição química do ácido polimérico PSSO<sub>3</sub>H. A polianilina, no estado de oxidação esmeraldina, apresenta um único processo de perda de massa ao redor de 400 °C, que é atribuído à decomposição do polímero [MARTINS, 2002].



(a)



(b)

**Figura 4.2:** Curvas (a) termogravimétrica e (b) de DSC, referente ao segundo aquecimento, do composto PSSO<sub>3</sub>H/PAni, na composição 50/50 m/m.

A análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) fornece valores de propriedades físicas importantes de um material, como a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , que determina a faixa de temperatura de aplicação do mesmo [MEISTER, MALANGA & BUBECK, 1994]. Neste estudo, a proposta é utilizar o compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni, na composição 50/50 m/m, em células a combustíveis que operam a baixas temperaturas, no caso a PEMFC. Considerando o valor de  $T_g$  para o compósito nessa composição, tabela 4.1, determinado através das curvas de DSC, conclui-se que este material apresenta estabilidade térmica para aplicações em temperaturas inferiores a 100°C.

A tabela 4.1 apresenta valores das propriedades obtidas pela curva de DSC do compósito em estudo, com composições variadas de polianilina. O valor de  $T_g$  para o poliestireno atático, publicado na literatura, é da ordem de 100°C [MEISTER, MALANGA & BUBECK, 1994]; a  $T_g$  para um filme de polianilina não-dopada, sintetizada quimicamente e sem nenhum solvente, é de 220 °C [MATTOSO, 1996]. Portanto, considerando os valores apresentados na tabela 4.1, a  $T_g$  do compósito não apresenta mudança significativa em relação a do poliestireno puro.

Tabela 4.1: Valores de propriedades físicas, obtidos das curvas de DSC para o compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni, em diferentes composições.

Compósito PSSO <sub>3</sub> H/PAni (60% sulfonação)	$T_g / ^\circ\text{C}$	$\Delta C_{p_{rel}} / \text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
90/10	101,02	0,31
50/50	100,51	0,78

Além disso, a curva de DSC pode também ser usada para caracterizar a miscibilidade dos componentes em um material, pela análise da capacidade calorífica ( $\Delta C_{p_{rel}}$ ) do mesmo. A variação desta propriedade em relação à temperatura de transição vítrea, tabela 4.1, indica um certo grau de entrelaçamento entre as fases do compósito em estudo, PSSO<sub>3</sub>H e PAni, uma vez que este parâmetro está relacionado com a mobilidade relativa das cadeias [MARTINS, RUGGERI & DE PAOLI, 2003; MARTINS, 2002].

Observa-se que o aumento da concentração de PANi de 10 % para 50 %, não modifica a Tg do compósito de uma forma significativa, e varia o  $\Delta C_{p,rel}$ , indicando que há uma interação entre os componentes do compósito, como foi observado no espectro de infravermelho; entretanto, por ser pequena, o sistema pode ser considerado imiscível, característica essa que também pode ser verificada por imagens de MEV e microscopia óptica.

MARTINS (2002) preparou uma blenda condutora de polianilina dopada com o ácido dodecilbenzenosulfônico e poliestireno por processamento reativo, em composições variadas de PANi dopada. Observou-se que o aumento da concentração de polianilina no material provoca uma diminuição da Tg e uma variação do  $\Delta C_{p,rel}$ . A tabela 4.2 apresenta os valores de Tg e  $\Delta C_{p,rel}$  obtidos para as blends preparadas no estudo de Martins.

Tabela 4.2: Valores de propriedades físicas, obtidos das curvas de DSC para a blenda PS/PAni, estudada por MARTINS, 2002.

Blendas PS/PAni	Tg / °C	$\Delta C_{p,rel} / J g^{-1} °C^{-1}$
PS	104	0,49
90/10	102	0,25
50/50	99	0,11

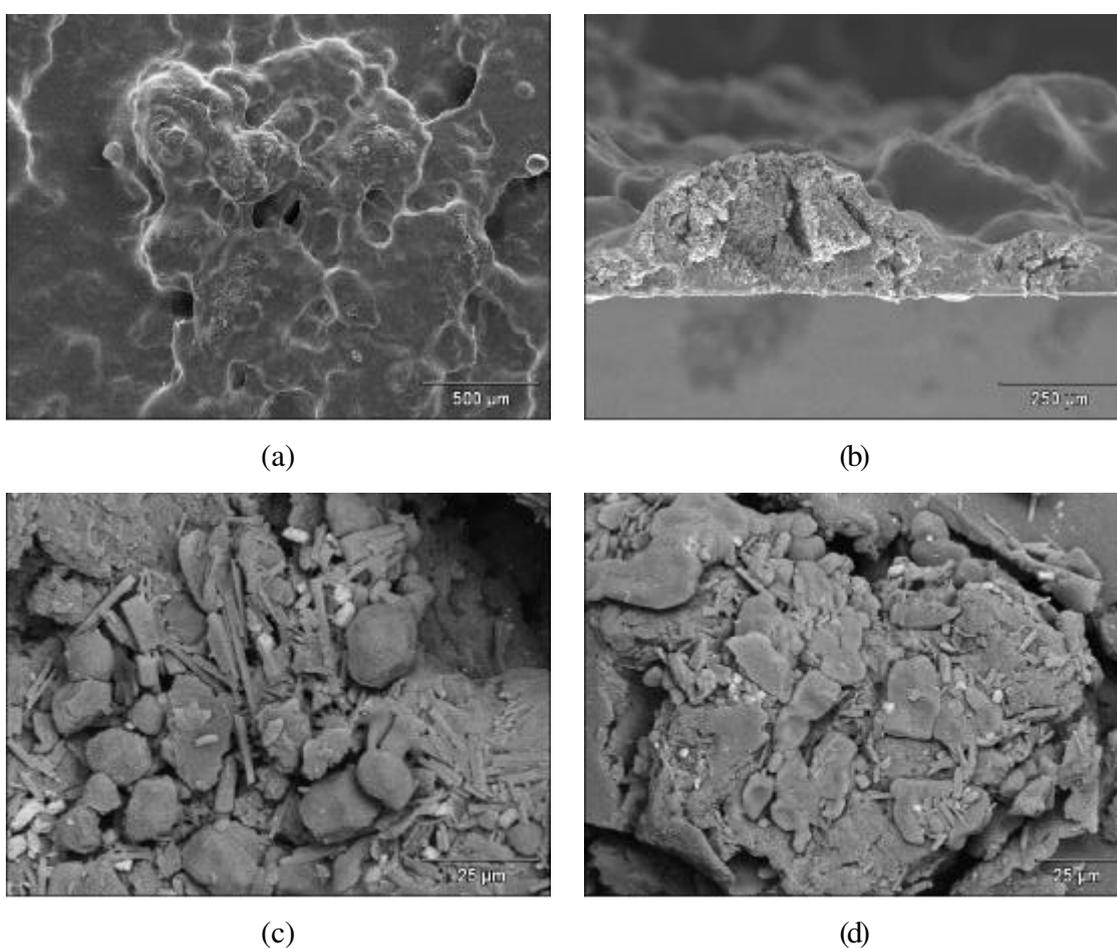
Fonte: [MARTINS, 2002]

#### 4.2 Caracterização morfológica e estrutural: análises por MEV e por Microscopia Óptica

As imagens obtidas por MEV, figura 4.3, e por microscopia óptica, figura 4.4, confirmam a segregação das fases PSSO<sub>3</sub>H e PANi. Na figura 4.3, verifica-se que o compósito investigado apresenta características morfológicas de ambas as fases, apresentando regiões mais lisas, possivelmente onde há predomínio do PS, e regiões granulares, relativas à PANi [MARTINS, 2002; MATTOSO, 1996]. De acordo com a literatura, o poliestireno apresenta morfologia lisa, típica de um material frágil, com estrias e escamas [ZILBERMAN et. al., 1997]. A morfologia e estrutura da polianilina, por sua

vez, dependem do método de síntese e do tipo de dopante, determinando assim a pureza e a linearidade da cadeia principal do polímero [PUD et. al., 2003].

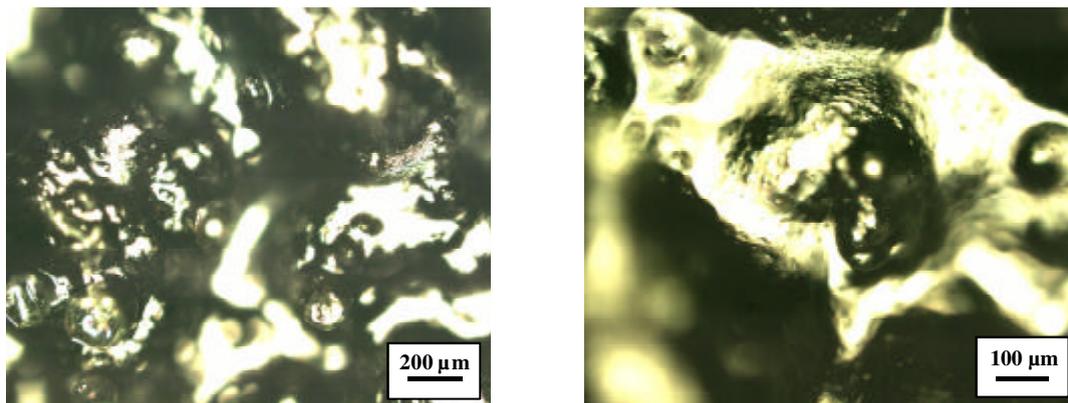
Estudos com a polianilina sintetizada por via química identificaram uma morfologia granular para amostras dopadas e não dopadas. As esferas observadas na figura 4.3(c) também podem ser correlacionadas à PANi. SHACKLETTE, HAN & LULY (1993) observaram morfologia similar da polianilina, e a descreveram como agregados de partículas na forma de esferas, e estas ainda poderiam existir dentro de esferas maiores.



**Figura 4.3:** Micrografias MEV do composto PSSO<sub>3</sub>H/PAni, na composição 50/50 m/m, em diferentes regiões. Imagens obtidas de superfície (a) e (d), e de superfície da fratura (b).

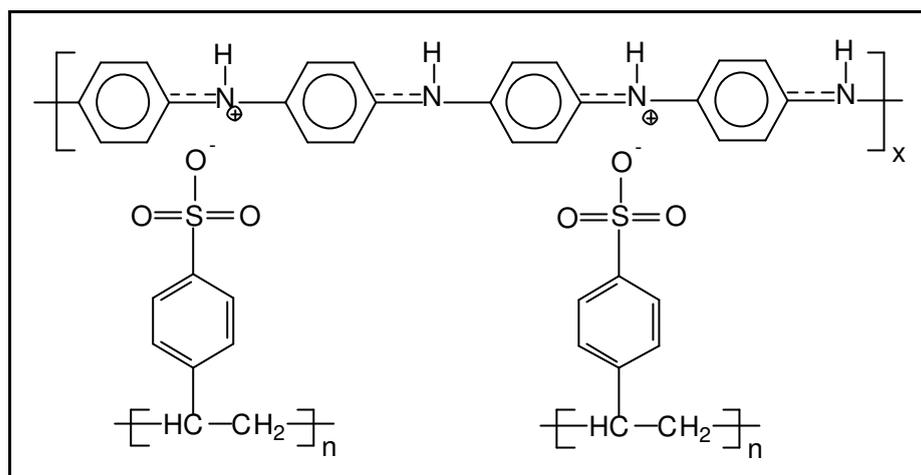
Imagem de superfície obtida com BSE (detector de elétrons retroespalhados): (c).

Nas imagens obtidas por microscopia óptica, figura 4.4, a cor verde escura é referente à polianilina na forma dopada [HOPKINS et. al., 2004; PUD et. al., 2003]. Visualizam-se também regiões opticamente transparentes, características do poliestireno, provavelmente onde não houve deposição de polianilina, sugerindo que não há distribuição homogênea desse polímero na matriz termoplástica.



**Figura 4.4:** Imagens de microscopia óptica do compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni, na composição 50/50 m/m, em diferentes regiões da amostra analisada.

As caracterizações morfológicas, química e térmica indicam que a polianilina no compósito está no estado de oxidação esmeraldina, na forma dopada, chamada sal de esmeraldina. Portanto, 50 % da estrutura do polímero corresponde às unidades imínicas protonadas, formando-se uma estrutura polarônica. Com base nessas informações, a estrutura proposta para o compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni está apresentada na figura 4.5.



**Figura 4.5:** Estrutura proposta para o compósito em estudo, PSSO<sub>3</sub>H/PAni.

De acordo com SAKHAROV et. al. (2004), o sal de esmeraldina é usualmente obtido a partir da base esmeraldina via protonação dos nitrogênios imínicos com ácidos suficientemente fortes, tais como os ácidos orgânicos sulfônicos. No compósito em estudo, escolheu-se o poliânion poliestireno sulfonado, que além de dopante, age como matriz polimérica.

A polianilina sintetizada na presença de polímeros ácidos funcionalizados leva à formação de uma rede semi-interpenetrante, que é uma combinação de um polímero linear com um polímero contendo ligações cruzadas, resultando em vários graus de interpenetração, melhorando a compatibilidade entre as fases poliméricas e aumentando a estabilidade do material final [HOPKINS et. al., 2004; AZEVEDO, DE SOUZA & DE MELO, 1999].

O processo de polimerização da PAni com o poliestireno sulfonado tem a característica de um processo controlado por difusão. Os grupos ácidos sulfônicos distribuídos aleatoriamente nas cadeias de poliestireno formam domínios iônicos fixos, e com a difusão de um agente oxidante, inicia-se a polimerização da anilina preferencialmente nesses domínios. Os grupos sulfônicos protonam os nitrogênios imina da PAni, formando o sal de esmeraldina, que consiste no polímero na forma condutora [FU & WEISS, 1997].

A protonação da polianilina, conforme sugestão de alguns estudos, pode não ser homogênea, dando origem a ilhas metálicas embebidas em regiões não protonadas isolantes. Essas ilhas metálicas possuem a característica especial de serem simples cadeias poliméricas protonadas e condutoras, onde os pólarons são formados por injeção de carga [MATTOSO, 1996].

### **4.3 Caracterização das propriedades eletroquímicas**

O estudo das propriedades eletroquímicas de materiais compostos por polímeros intrinsecamente condutores permite caracterizar o processo de dopagem do polímero condutor, onde o polímero passa de isolante para condutor. No entanto, considerando as aplicações tecnológicas, é muito importante explicar o processo de difusão iônica e as mudanças estruturais que ocorrem na dopagem desses polímeros.

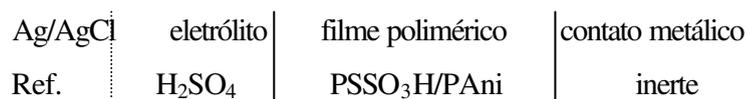
As propriedades de condutividade elétrica e de eletroatividade do compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni foram caracterizadas, neste trabalho, mediante a utilização de uma célula eletroquímica assimétrica e uma simétrica, empregando-se técnicas eletroquímicas tradicionais de análise, como a cronopotenciometria, a voltametria cíclica e a espectroscopia de impedância eletroquímica, correlacionando com a estrutura do material.

A condutividade iônica do compósito foi determinada pela medida da resistência do material, utilizando-se a técnica galvanodinâmica de varredura linear de corrente.

A célula eletroquímica assimétrica envolve, necessariamente, os transportes iônicos e eletrônicos. Na célula simétrica, entretanto, o transporte eletrônico é bloqueado, fornecendo informações das propriedades iônicas de um material [GIROTTO & DE PAOLI, 1998; DESLOUIS et. al., 1995; BUCK, 1990; BURGMAYER & MURRAY, 1984].

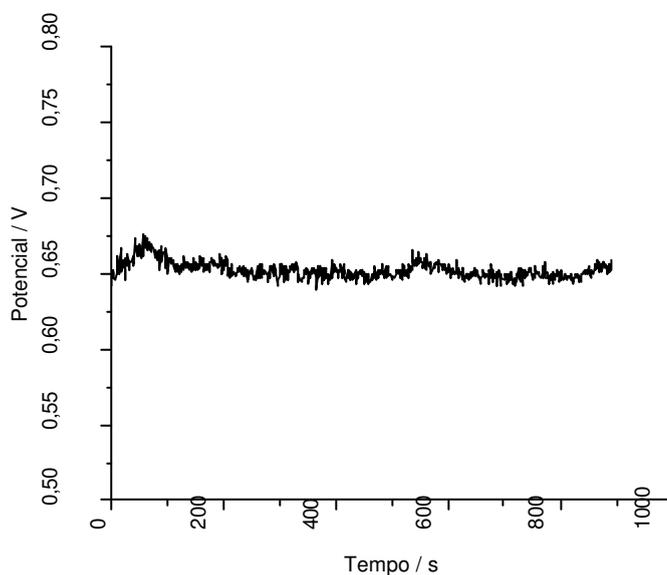
### 4.3.1 Caracterização eletroquímica do composto PSSO<sub>3</sub>H/PAni utilizando uma célula eletroquímica assimétrica

A célula eletroquímica assimétrica utilizada nessa caracterização está esquematizada na figura 4.6. Nessa montagem, o composto em estudo foi o eletrodo de trabalho.



**Figura 4.6:** Representação de uma célula eletroquímica assimétrica. A linha ( ..... ) representa os potenciais de junções locais, que são pequenos e constantes. A linha ( — ) representa as interfaces com as maiores diferenças de potencial. Fonte: [BUCK, 1990]

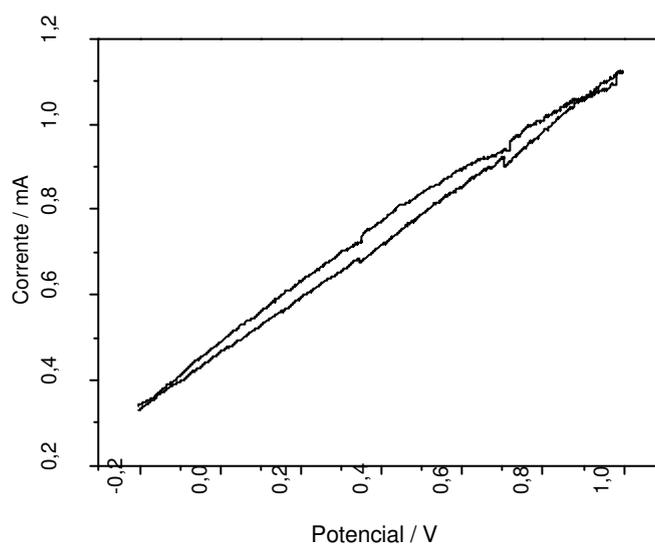
A técnica de cronopotenciometria foi empregada para determinação do potencial de circuito aberto da célula, que se estabilizou em 0,65 V, figura 4.7.



**Figura 4.7:** Curva cronopotenciométrica do composto PSSO<sub>3</sub>H/PAni, na composição 50/50 m/m.

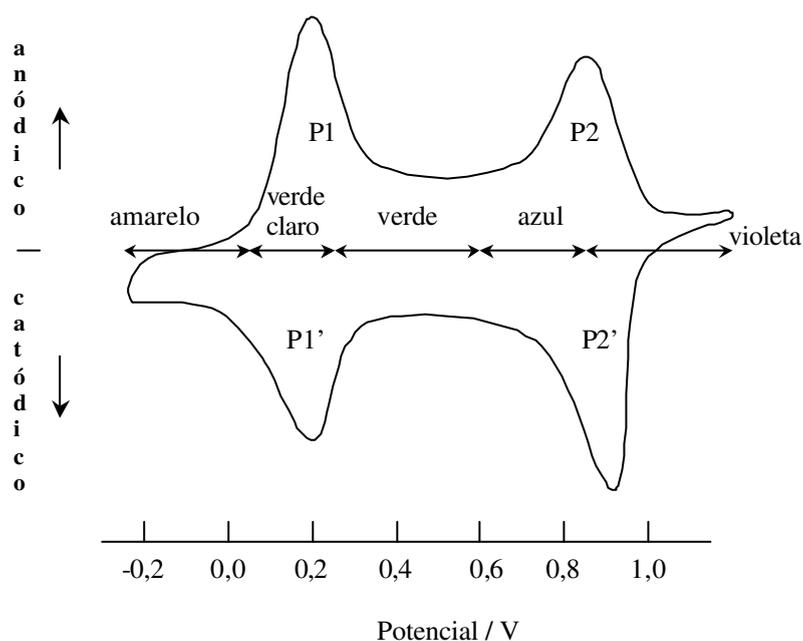
Em geral, as propriedades eletroquímicas dos polímeros condutores são investigadas pela técnica de voltametria cíclica. O emprego da técnica de EIE é uma alternativa em caracterizações eletroquímicas e no estudo da eletroatividade dos polímeros condutores. As medidas podem ser realizadas numa série de condições diversificadas, conforme o tipo de informação se deseja obter [GAZOTTI, 1998].

A figura 4.8 apresenta o voltamograma cíclico para uma amostra do compósito em estudo. O comportamento voltamétrico do compósito  $\text{PSSO}_3\text{H/PAni}$  é ôhmico, típico de um resistor. Esse comportamento é característico de materiais com grupos iônicos fixos, permeáveis a um único tipo de íon, como o poliestireno sulfonado [BUCK, 1990].



**Figura 4.8:** Voltamograma cíclico do compósito  $\text{PSSO}_3\text{H/PAni}$ , na composição 50/50 m/m, a  $40 \text{ mV s}^{-1}$ .

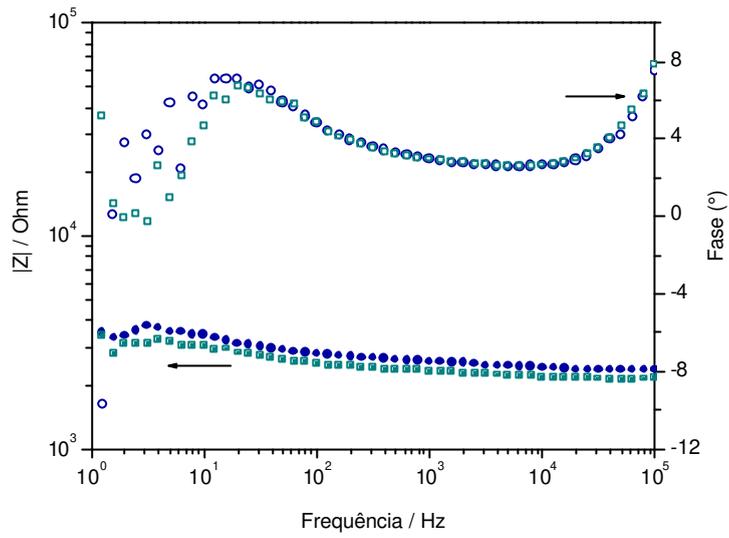
MATTOSO (1996) descreve que o perfil voltamétrico típico da polianilina na forma de sal de esmeraldina, sintetizada química ou eletroquimicamente, apresenta dois pares de picos redox (P1 e P2) na faixa de  $-0,2$  V a  $1,0$  V, figura 4.9. MATTOSO também cita que MAC DIARMID et. al. (1985), propuseram um mecanismo para o sistema redox da PANi, considerando o efeito electrocromico em função do estado de oxidação e protonação da macromolécula. Nesse mecanismo, o primeiro par de picos redox P1, se refere à interconversão entre os estados de oxidação leucoesmeraldina (amarelo) e esmeraldina (verde). O segundo par redox P2, no potencial mais positivo, está associado à interconversão entre os estados esmeraldina e pernigranilina (violeta). O sistema redox descrito é responsável pela variação contínua do grau de oxidação entre as formas totalmente reduzida e oxidada da polianilina.



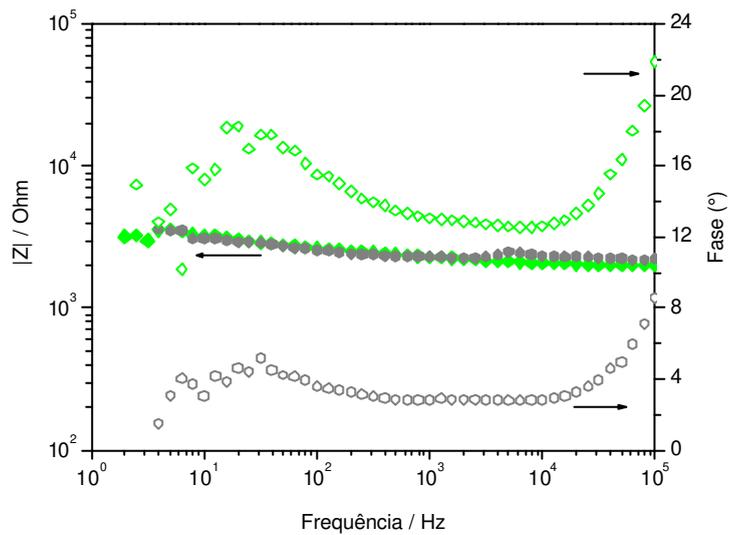
**Figura 4.9:** Voltamograma cíclico típico de um filme de polianilina , na forma de sal de esmeraldina, com o efeito electrocromico em função do sistema redox do polímero. Solução de HCl  $1,0$  M e  $v = 50$   $\text{mV s}^{-1}$ . Fonte: [MATTOSO, 1996]

O sistema redox da polianilina não pôde ser verificado no voltamograma cíclico, indicando que o polímero possui característica eletroquímica diferente no compósito. A deposição, e consequente protonação heterogênea do polímero condutor na matriz termoplástica, pode ter formado ilhas metálicas condutoras dispersas em regiões isolantes, influenciando a resposta elétrica do material.

As figuras 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam os diagramas de Bode e de Nyquist das medidas de EIE realizadas sob imposição de potenciais positivos e negativos. Observa-se através de uma análise qualitativa dos diagramas de impedância, que o perfil do diagrama de Nyquist se repete para cada curva registrada. Comparando-se os dois tipos de gráficos, Bode e Nyquist, verifica-se uma tendência de diminuição da impedância geral do sistema, com a imposição de potenciais positivos e negativos, acompanhada da queda dos valores de resistência de alta frequência (Raf), obtidos para as frequências de  $10^4$  Hz, tabela 4.3.



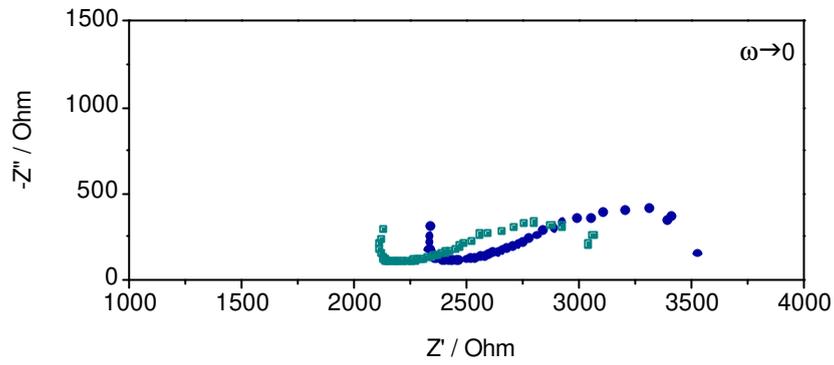
(a)  $|Z|$  ● 0,1 V ■ 0,2 V Fase ○ 0,1 V □ 0,2 V



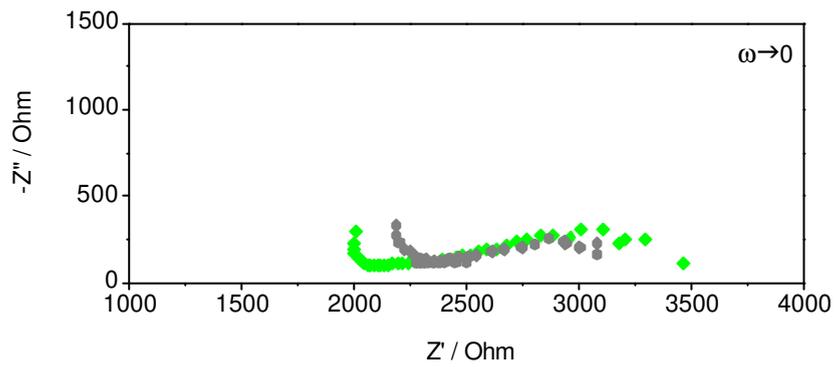
(b)  $|Z|$  ◆ 0,4 V ● 0,6 V Fase ◇ 0,4 V ○ 0,6 V

**Figura 4.10:** Diagramas de Bode  $|Z|$  e Bode Fase do compósito  $\text{PSSO}_3\text{H/PAni}$ , na composição 50/50 m/m, das medidas de EIE realizadas sob imposição potenciais positivos:

(a) 0,1 V e 0,2 V, e (b) 0,4 V e 0,6 V.

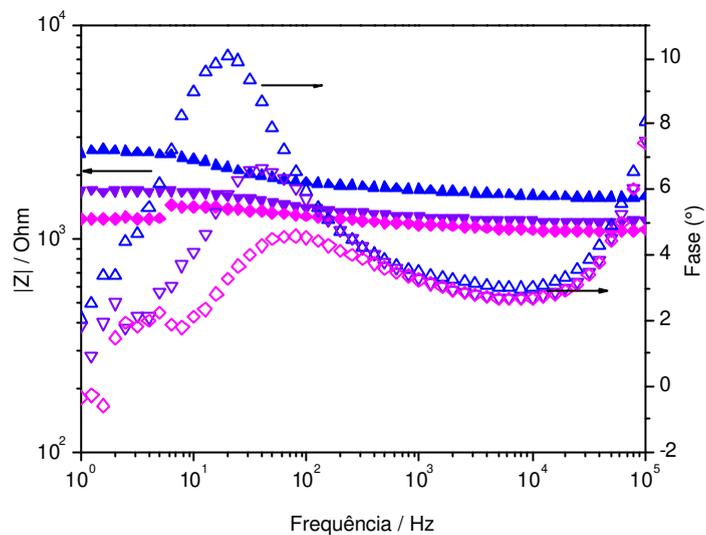


(a) ◻ 0,1 V ◼ 0,2 V

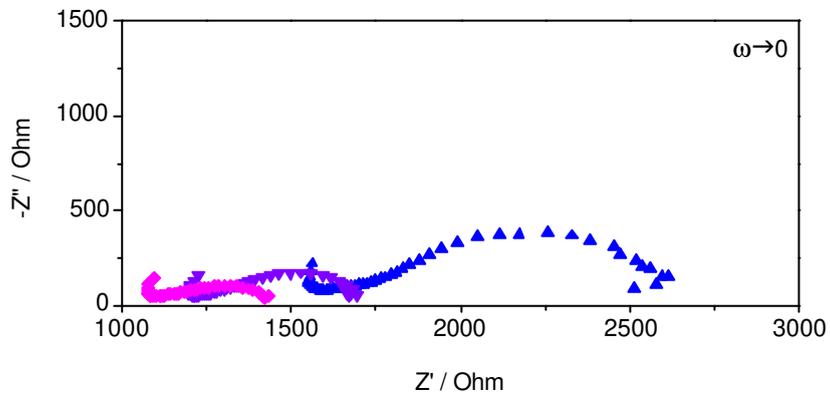


(b) ◆ 0,4 V ● 0,6 V

**Figura 4.11:** Diagramas de Nyquist do composto PSSO<sub>3</sub>H/PAni, na composição 50/50 m/m, das medidas de EIE realizadas sob imposição potenciais positivos: (a) 0,1 V e 0,2 V, e (b) 0,4 V e 0,6 V.



(a)  $|Z|$  ? -0,9 V ? -1,1V ◆ -1,3 V Fase  $\triangle$  -0,9 V  $\nabla$  -1,1V  $\diamond$  -1,3 V



(b)

**Figura 4.12:** Diagramas de Bode  $|Z|$  e Bode Fase (a), e de Nyquist (b), do composto PSSO<sub>3</sub>H/PAni, na composição 50/50 m/m, das medidas de EIE realizadas sob imposição de potenciais negativos: -0,9 V, -1,1 V e -1,3 V.

A eletroatividade da PANi pôde ser verificada através das medidas de impedância realizadas sob imposição de diferentes potenciais.

O processo de oxidação da polianilina envolve a formação de estruturas quinônicas no polímero, acompanhada pela perda de prótons. No processo de redução, entretanto, são formadas estruturas benzênicas, envolvendo o ganho de prótons. Portanto, esses processos são caracterizados por uma movimentação de íons positivos que entram e saem do polímero, para que a eletroneutralidade seja mantida [CHIACCHIO, 2004; GAZOTTI, 1998].

Nas medidas eletroquímicas utilizou-se solução de ácido sulfúrico 1,0 M, para aproximação das condições de operação de uma PEMFC. Essa condição experimental tem grande influência nos resultados obtidos experimentalmente pois, o efeito da acidez do eletrólito na eletroatividade e condutividade da polianilina é marcante. MATTOSO (1995) descreveu que, para um dado estado de oxidação da PANi, a protonação aumenta com o aumento da acidez do eletrólito.

De acordo com as características do processo de oxidação e redução da PANi, e considerando-se a influência da concentração do eletrólito em algumas propriedades desse polímero, algumas hipóteses podem explicar a queda da impedância geral do sistema em estudo, pela imposição de potenciais positivos e negativos:

- As regiões onde não houve depósito de polianilina são encharcadas com solução ácida promovendo um contato maior entre as ilhas metálicas, facilitando a mobilidade protônica entre as cadeias poliméricas.
- A queda da impedância geral do sistema nos dois processos pode ser devida à protonação preferencial das unidades imínicas das cadeias da PANi (que não foram protonadas pelo poliestireno sulfonado), pela solução ácida.
- O processo de oxidação da PANi envolve a perda de prótons. No composto PSSO<sub>3</sub>H/PAni, o poliestireno sulfonado é uma matriz polimérica que age como ânion dopante da polianilina, e também como um fornecedor de prótons, de forma

que a perda de prótons para a solução (de elevada acidez como a que foi utilizada nos experimentos), forçada pela aplicação de potenciais mais positivos, tem característica resistiva.

- O processo de redução da PANi envolve o ganho de prótons, e aliada às condições experimentais de elevada acidez do eletrólito, há maior facilidade de inserção de prótons no filme polimérico.

QI, LEFEBVRE & PICKUP (1998) prepararam o compósito poliestireno sulfonado/polipirrol por síntese química e investigaram as propriedades eletroquímicas do compósito por EIE, sob imposição de diversos potenciais, entre outras técnicas eletroquímicas de análise. Para isso, utilizaram uma montagem experimental aproximando das condições de operação de um catodo de uma PEMFC que opera à temperatura ambiente. Verificaram que na aplicação de potenciais positivos, ou oxidação do material, a condutividade iônica do compósito diminuía, devido à saída de prótons do filme polimérico.

O polipirrol é um polímero condutor de estrutura semelhante à da PANi; entretanto, o seu processo de dopagem ocorre simultaneamente à oxidação da cadeia. Quando o polipirrol é oxidado, as cadeias do polímero estão positivamente carregadas, os ânions do eletrólito entram no filme polimérico, para neutralização das cargas. Se o polímero for dopado com ânions inorgânicos de baixo peso molecular, como o  $\text{ClO}_4^-$  por exemplo, na redução do polímero, esse ânion pode se difundir do filme para a solução eletrolítica e na reoxidação do filme, ele é inserido novamente no filme. Por outro lado, quando a dopagem do polipirrol é feita com um ânion orgânico surfactante, não há a difusão do dopante para a solução, mas a inserção de um cátion no filme polimérico. Durante a oxidação, o cátion pode ser removido para a solução, ou um ânion inserido no filme, dependendo do potencial aplicado no processo [DE PAOLI & MAIA, 1994].

O parâmetro Raf (a soma das resistências devidas ao eletrólito e ao filme polimérico), responsável pelo deslocamento do diagrama de Nyquist no eixo real, apresentou variação com a imposição de aplicação de potencial durante as medidas de impedância eletroquímica, tabela 4.3.

Tabela 4.3: Valores de  $R_{af}$  para a frequência de  $10^4$  Hz, obtidos dos diagramas de Nyquist sob diferentes potenciais.

E / V	$R_{af}$ / $k\Omega$
0,1	2,40
0,2	2,17
0,4	2,09
0,6	2,35
-0,9	1,59
-1,1	1,21
-1,3	1,10

FABRIZIO et. al. (1991) realizaram uma caracterização eletroquímica de membranas de PANi-Nafion, e observaram uma diminuição dos valores de  $R_{af}$  com o potencial nos diagramas de Nyquist, durante a oxidação do filme polimérico. Relataram também, que o parâmetro  $R_{af}$  apresentava o mesmo comportamento para um filme puro de polianilina, e citaram que GLARUM & MARSHALL (1987), foram os primeiros a fazer essa observação e a atribuíram em função da dependência da resistência do filme polimérico com o potencial.

Uma comparação entre a membrana de PANi-Nafion caracterizada por Fabrizio e cols., e o composto PSSO<sub>3</sub>H/PAni é viável, pois a estrutura do poliestireno sulfonado é semelhante à estrutura do Nafion, o qual é um ácido perfluorosulfônico. O Nafion na membrana age como matriz e dopante da polianilina, da mesma forma que o PSSO<sub>3</sub>H no composto. Por analogia às estruturas dos dois materiais, pode-se explicar a variação do parâmetro  $R_{af}$  com o potencial, também observada neste estudo, pela dependência da resistência do filme polimérico com o potencial.

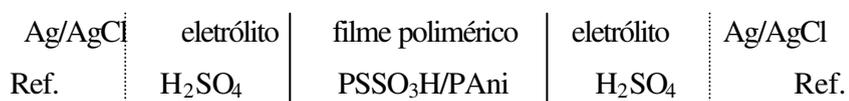
Filmes puros de polianilina apresentam um perfil de comportamento do diagrama de Nyquist característico para um filme polimérico eletroativo, assumindo-se o comportamento de um eletrodo poroso: um semi-círculo na região de alta frequência,

seguido por uma região de Warburg na região de frequência intermediária, e comportamento capacitivo na região de baixa frequência [GAZOTTI, 1998].

Comparando-se o perfil das curvas de Nyquist do composto PSSO<sub>3</sub>H/PAni com o perfil de um filme de polianilina puro, onde ambos estão como eletrodo, observa-se uma grande diferença entre os mesmos. O composto apresenta um semi-círculo em frequências menores, que pode ser explicado, conforme DESLOIUS et. al. (1995), pelo transporte de carga dentro do filme polimérico. BUCK (1990), atribui o comportamento descrito a capacitâncias distribuídas, e à rugosidade da superfície do filme.

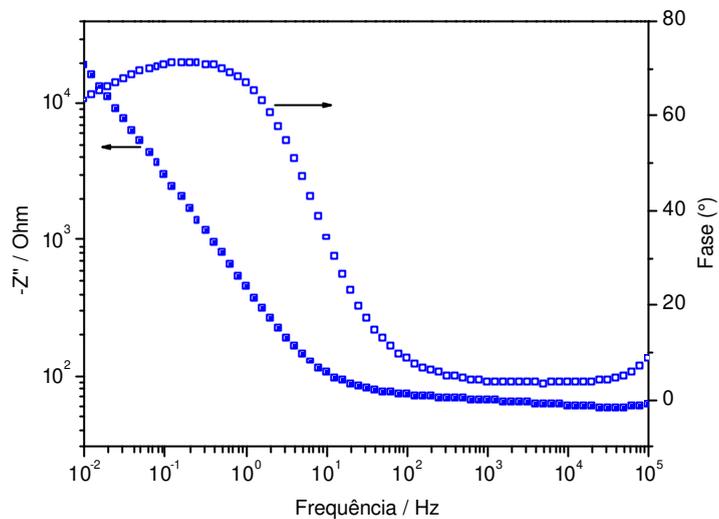
#### 4.3.2 Caracterização eletroquímica do composto PSSO<sub>3</sub>H/PAni utilizando uma célula eletroquímica simétrica

A célula eletroquímica simétrica utilizada nessa caracterização está esquematizada na figura 4.13. Nessa montagem, o composto em estudo é empregado como uma membrana, separando os dois compartimentos da célula, [BUCK, 1990].

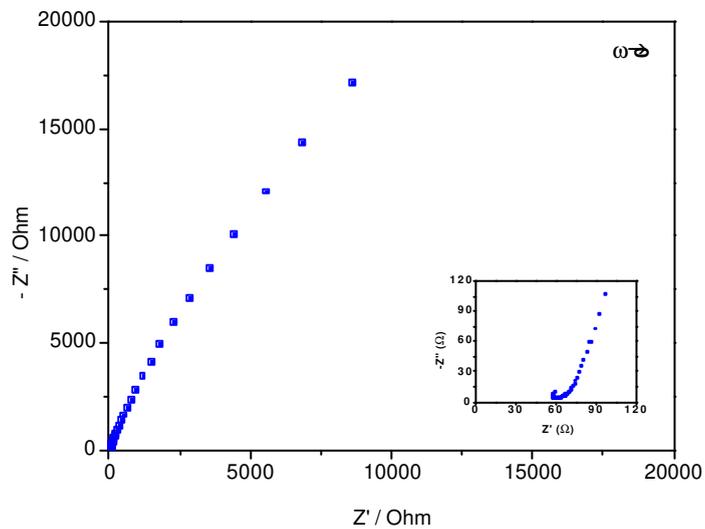


**Figura 4.13:** Representação de uma célula simétrica. A linha ( ···· ) representa os potenciais de junções locais, que são pequenos e constantes. A linha ( — ) representa as interfaces com as maiores diferenças de potencial. Fonte: [BUCK, 1990]

Os diagramas de Bode e de Nyquist da medida de impedância eletroquímica realizada em potencial de circuito aberto, 0,5 V, para o composto como membrana, estão apresentados na figura 4.14.



(a)  $|Z|$  ■ Fase □



(b)

**Figura 4.14:** Diagramas de Bode (a), e de Nyquist (b) com zoom na região de alta frequência, do composto PSSO<sub>3</sub>H/PAni, na composição 50/50 m/m, como membrana, obtidos da medida de EIE em potencial de circuito aberto.

O perfil de comportamento do diagrama de Nyquist na célula simétrica para o compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni é capacitivo a partir da região de alta frequência. GAZOTTI (1998) explica que para filmes poliméricos eletroativos, o comportamento capacitivo é devido à limitação do transporte de massa pelo acúmulo de cargas no filme.

Filmes puros de polianilina como membrana foram estudados por DESLOUIS et. al. (1998), os quais observaram um comportamento finito de Warburg, ou impedância de difusão finita, no diagrama de Nyquist.

BUCK (1990) descreve que no comportamento finito de Warburg, o comprimento do arco é determinado pela concentração, carga e mobilidade das espécies iônicas que passam na célula eletroquímica.

O perfil do diagrama de Nyquist para o compósito em estudo, como eletrodo e como membrana, difere do comportamento de filmes puros de polianilina, nas mesmas condições, levando à conclusão da influência da matriz polimérica, ou o poliânion dopante, na estrutura do polímero condutor, e conseqüentemente nas suas propriedades eletroquímicas.

#### **4.3.3 Determinação da condutividade iônica do compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni**

A condutividade iônica do compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni foi determinada pela medida da resistência do material, utilizando-se a técnica galvanodinâmica, com aplicação de uma varredura de corrente. O padrão de comparação empregado foi a membrana Nafion<sup>®</sup> 117.

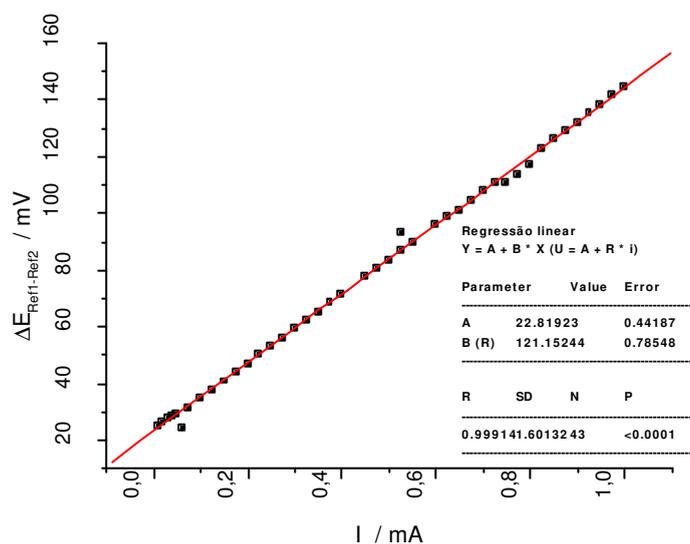
Utilizou-se a célula eletroquímica simétrica com quatro eletrodos. As medidas galvanodinâmicas foram realizadas em estado estacionário. A diferença de potencial entre os eletrodos de referência foi registrada em função de diversos valores de corrente aplicados entre os eletrodos de trabalho e contra-eletoodo.

Gráficos de variação de potencial,  $\Delta E_{\text{Ref1-Ref2}}$ , em função da corrente aplicada,  $I$ , foram construídos, e verificou-se que obedecem à lei de Ohm ( $\Delta E_{\text{Ref1-Ref2}} = IR_{\text{cel}}$ ), figura

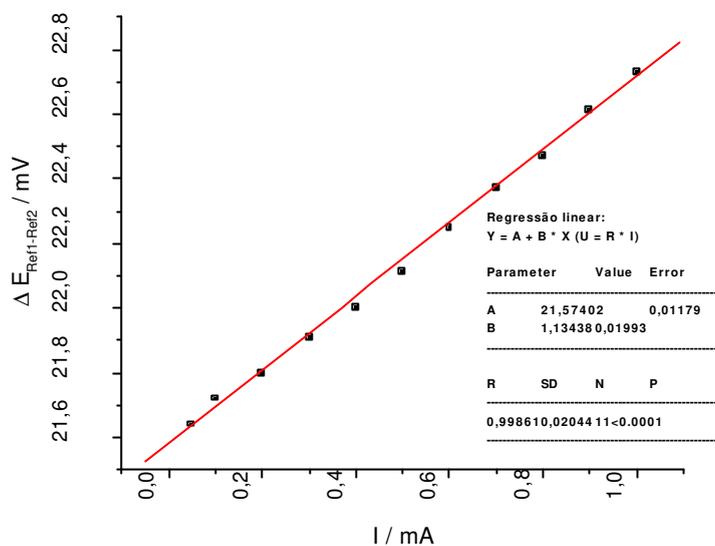
4.15. Através do método de regressão linear, obteve-se o valor da resistência da célula,  $R_{cel}$ , pelo coeficiente angular da reta.

As medidas foram repetidas para a célula sem a membrana para obtenção da expressão  $\Delta E_{Ref1-Ref2} = IR_{eletrólito}$ , e conseqüentemente da resistência da membrana, ou material, ( $R_{mem} = R_{cel} - R_{eletrólito}$ ).

A resistência da membrana foi utilizada para determinação da resistência de área ( $R_A = R_{mem}A$ ), da resistividade ( $\rho = R_A / L$ ) e da condutividade ( $\kappa = L / R_A$ ).



(a)



(b)

**Figura 4.15:** Gráficos da diferença de potencial entre os eletrodos de referência,  $\Delta E_{Ref1-Ref2}$ , em função da corrente aplicada  $I$ , com análise de regressão linear para (a) compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni, e (b) Nafion<sup>®</sup> 117 (padrão de comparação).

A tabela 4.4 apresenta os valores de resistência de área do compósito e da membrana, resistividade e condutividade para o compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni, através de experimentos realizados com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, à temperatura ambiente (27°C). A área exposta do material foi de 3,14 cm<sup>2</sup>.

Tabela 4.4: Propriedades físicas obtidas das medidas de condutividade para o compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni, e para a membrana Nafion<sup>®</sup> 117.

Material	Espessura / $\mu\text{m}$	$R_A / \Omega \text{ cm}^2$	$\rho / \Omega \text{ cm}$	$\kappa / \text{S cm}^{-1}$
Nafion <sup>®</sup> 117	213	$5 \times 10^{-1}$	21	$5 \times 10^{-2}$
Compósito PSSO <sub>3</sub> H/PAni	360	377	$11 \times 10^3$	$1 \times 10^{-4}$

O valor de condutividade iônica da membrana Nafion<sup>®</sup> 117 é uma ordem de grandeza menor que o valor de literatura para o material, obtido pelo mesmo método de determinação [SLADE et. al., 2002], tabela 4.5. Esse valor pode ser atribuído ao fato de que alguns detalhes experimentais utilizados no experimento descrito na literatura não foram empregados neste trabalho, tais como: a reação de eletrólise da água, que se processava na célula a partir da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 M, para produção de hidrogênio no catodo, e oxigênio no anodo; a faixa de corrente aplicada de 0 a 1000 mA cm<sup>-2</sup>, e a área de membrana exposta de  $1 \pm 0,025 \text{ cm}^2$ .

Outro fator que deve ser ressaltado é o método de tratamento da membrana, usado para ativá-la e garantir o máximo de hidratação. SLADE et. al. (2002) descrevem que a condutividade protônica das membranas Nafion<sup>®</sup> é favorecida pelo nível de hidratação, sendo fortemente dependente do pré-tratamento da membrana, especialmente o térmico, entre outros fatores. Portanto, falhas no tratamento para ativação da membrana podem ter influenciado no nível de hidratação da mesma, e conseqüentemente no valor de condutividade protônica determinado.

A condutividade iônica do compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni é baixa, comparando-se com o padrão escolhido – a membrana Nafion<sup>®</sup> 117.

O valor obtido de condutividade iônica do compósito, da ordem de  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ , é compatível com o encontrado na literatura para o mesmo compósito, na composição 90/10 m/m, obtido pela técnica de corrente alternada – EIE, anexo 1 [DE SOUZA et. al., 2004];

no entanto, pode ser considerado inferior, em função da heterogeneidade do filme polimérico, verificada na análise morfológica do material. A área real onde há permeabilidade iônica é provavelmente menor que a área exposta na realização das medidas.

A tabela 4.5 apresenta diversos valores de condutividade para a membrana Nafion<sup>®</sup> 117. Verifica-se que a variação dos métodos experimentais empregados com a finalidade de determinação dessa propriedade, exerce influência considerável sobre a mesma.

Tabela 4.5: Valores de literatura da condutividade iônica da membrana Nafion<sup>®</sup> 117, e as técnicas empregadas para a determinação dessa propriedade.

Eletrólito	Técnica	Espessura / $\mu\text{m}$	$R_A / \Omega \text{ cm}^2$	$\rho / \Omega \text{ cm}$	$\kappa / \text{S cm}^{-1}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 M (25°C)	Corrente contínua	210	0,13	6,10	0,16
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 M (20°C)	Corrente contínua	231	0,26	11,4	0,088
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 M (80°C)			0,10	4,33	0,231
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 M (25°C)	Corrente alternada (EIS)	175	0,23	13,2	0,076

Fonte: [SLADE et. al., 2002]

## Capítulo 5

### Conclusão e sugestões para próximos trabalhos

A caracterização química, a térmica e a morfológica tiveram grande importância neste trabalho, pois a estrutura química proposta para o compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni foi baseada nessas análises, além de ter permitido o estudo das propriedades eletroquímicas, correlacionando com a estrutura do material.

A análise térmica do compósito permitiu definir que esse apresenta estabilidade térmica para aplicações tecnológicas abaixo de 100 °C.

O estudo das propriedades eletroquímicas do compósito mostrou que a matriz polimérica de poliestireno sulfonado impõe uma estrutura à polianilina, influenciando a sua eletroatividade.

O valor de condutividade protônica do compósito é baixo em relação ao do padrão de comparação escolhido – a membrana Nafion<sup>®</sup> 117, que é um material que exibe elevada condutividade iônica e seletividade.

Objetivando a aplicação do compósito PSSO<sub>3</sub>H/PAni como material alternativo em células a combustível que operam a baixas temperaturas, apresentam-se como sugestões para trabalhos futuros:

- Estudo da homogeneização da polianilina na matriz de poliestireno sulfonado.

- Estudos das propriedades de condução eletrônica e iônica do composto na temperatura de operação da célula a combustível.
- Investigação da permeabilidade do material aos gases  $O_2$  e  $H_2$ , e à água.
- Estudos mais específicos do composto como suporte para partículas de eletrocatalisador, e investigação das propriedades catalíticas, simulando um eletrodo de difusão gasosa (GDE).

## Referências bibliográficas

ATKINS, Peter.; JONES, Loretha. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2001. cap. 3.

AZEVEDO, WM.; DE SOUZA, J.M.; DE MELO, J.V. Semi-interpenetrating polymer networks based on polyaniline and polyvinyl alcohol-glutaraldehyde. *Synthetic Metals*, 100, p. 241-248, 1999.

BOTT, A.W. A. C. Impedance electrochemistry. *Current Separations*, 11, p. 61-65, 1992.

BRASIL H2 FUEL CELL ENERGY, disponível <<http://www.celulacombustivel.com.br>. Acesso em 16 fev. 2005.

BREDAS, J.L.; STREET, G.B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.*, 18, p. 309-315, 1985 apud DE PAOLI, M.-A.; PERES, R.C.D.; DUEK, E.A.R. Electrochromism of conductive polymer blends. *Current Topics in Electrochemistry*, 3, p. 409-421, 1994.

BUCK, R.P. Impedances of membrane systems with metal and/or ionic contacts. *Electrochim. Acta*, 35, 10, p. 1609-1617, 1990.

BURGMAYER, P.; MURRAY, R.W. Ion gate electrodes. Polypyrrole as a switchable ion conductor membrane. *J. Phys. Chem.*, 88, p. 2515-2521, 1984.

CHEN, T.-Y.; LEDDY, J. Ion exchange capacity of nafion and nafion composites. *Langmuir*, 16, p. 2866-2871, 2000.

CHIACCIO, R.S. *Montagem e caracterização de um dispositivo eletrônico usando polímero condutor*. Dissertação de mestrado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

COSTAMAGNA, P.; SRINIVASAN, S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part II. Engineering, technology, development and application aspects. *J. Power Sources*, 102, p. 242-252, 2001.

DAMOS, F.S.; MENDES, R.K.; KUBOTA, L.T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. *Quim. Nova*, 27(6), p. 970-979, 2004.

DAVIS, Thomas A.; GENDERS, J. David; PLETCHER, Derek. **Ion permeable membranes**. 1st ed., England: The Electrochemical Consultancy, 1997, caps. 1, 2 e 3.

DEIMEDE, V.; VOYIATZIS, G.A.; KALLITSIS, J.K.; QINGFENG, L.; BJERRUM, N.J. Miscibility Behavior for Use in Fuel Cell Applications. *Macromolecules*, 33, p. 7609-7615, 2000.

DE PAOLI, M.-A.; MAIA, D.J. Polyprirrole-Poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) blend: An electroactive, electrochromic and elastomeric material. *J. Mater. Chem.*, 4(12), p. 1799-1803, 1994.

DE PAOLI, M.-A.; PERES, R.C.D.; DUEK, E.A.R. Electrochromism of conductive polymer blends. *Current Topics in Electrochemistry*, 3, p. 409-421, 1994.

DESLOUIS, C.; MUSIANI, M.M.; TRIBOLLET; VOROTYNNITSEV, M.A. Comparison of the AC impedance of conducting polymer films studied as electrode-supported and freestanding membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 142 (6), p. 1902-1908, 1995.

DE SOUZA, L.R.; SOARES, D.A.W.; GRASSI, M., DE QUEIROZ, A.A.A. "Electro-optical properties of semi-IPNs based on poly(styrenesulphonate) and polyaniline". 15<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT, Porto Alegre, RS, Nov28-Dez2, 2004.

EG & G Princeton Applied Research. Application Note AC-1, Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), 1989.

EASTON, E.B.; PICKUP, P.G. An electrochemical impedance spectroscopy study of fuel cell electrodes. *Electrochim. Acta*, 50, p. 2469-2474, 2005.

FABRIZIO, M.; MENGOLI, G.; MUSIANI, M.M.; PAOLUCCI, F. Electrochemical characterization of PANi-Nafion membranes and their electrocatalytic activity. *J. Electroanal. Chem.*, 300, p. 23-34, 1991.

FLIPSEN, B.; TIMMERS, G.; VAN DEN HOED, R.; LEEFLANG, I. In search for application fields of fuel cells. In: REICHL, H.; GRIESE, H., Electronics goes green 2000+, Berlin, 2000, Sept. 11-13.

FU, Y.; WEISS, R.A. Protonation of polyaniline with lightly sulfonated polystyrene. *Synthetic Metals*, 84, p. 103-104, 1997.

GAZOTTI, W.A.J. *Preparação e caracterização da poli(o-metoxianilina) dopada com ácidos funcionalizados e sua utilização em aplicações de interesse tecnológico*. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade estadual de Campinas, Campinas, 1998.

GENG, Y.H.; WANG, X.H.; WANG, L.X.; JING, X.B.; WANG, F.S.; Macromolecular complex of polyaniline with sulfonated polystyrene. *Synthetic Metals*, 69, p. 163-164, 1995.

GENIES, C.; MERCIER, R.; SILLION, B.; CORNET, N.; GEBEL, G.; PINERI, M. Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes. *Polymer*, 42, p. 359-373, 2001.

GIROTTO, E.M.; DE PAOLI, M.-A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: Importância, técnica e modelos teóricos. *Química Nova*, 22(3), p. 358-368, 1998.

GLARUM, S.H., MARSHALL, J.H., *J. Electroanal. Chem.*, 134, p. 142, 1987 apud FABRIZIO, M.; MENGOLI, G.; MUSIANI, M.M.; PAOLUCCI, F. Electrochemical characterization of PANi-Nafion membranes and their electrocatalytic activity. *J. Electroanal. Chem.*, 300, p. 23-34, 1991.

GROVE, disponível <<http://chem.ch.huji.ac.il/~eugeniik/history/grove.htm>. Acesso em 10 jun. 2005.

HOPKINS, A.R.; SAWALL, D.D.; VILLAHERMOSA, R.M.; LIPELES, R.A. Interfacial synthesis of electrically conducting polyaniline nanofiber composites. *Thin Solid Films*, 469-470, p. 304-308, 2004.

HUNT, J. We've seen the future but does it work? **European Power News**, England, v. 29, issue 3, p. 35-36, apr. 2004.

KALHAMMER, F.R. Polymer electrolytes and the electric vehicle. *Solid State Ionics*, 135, p. 315-323, 2000.

KESTING, R.E. **Synthetic polymeric membranes**. 2nd ed., California: John Wiley & Sons, p. 164-165, 1985.

LARMINE, James; DICKS, Andrew. **Fuel Cell Systems Explained** 2nd. ed., England: John Wiley & Sons Ltd., 2003, caps. 1,4.

LASKA, J.; ZAK, K.; PRON, A. Conducting blends of polyaniline with conventional polymers. *Synthetic Metals*, 84, p. 117-118, 1997.

MAC DONALD, J.R. **Impedance Spectroscopy emphasizing solid materials and systems**. New York: John Wiley & Sons, 1987.

MARTINS, C.R. *Blendas de polianilina e poliestireno obtidas por processamento reativo: preparação e caracterização*. Tese de Doutorado- Instituto de Química, Universidade estadual de Campinas, Campinas, 2002.

MARTINS, C.R.; RUGERI, G.; DE PAOLI, M.-A. Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene. *J. Braz. Chem. Soc.*, 14(5), p. 797-802, 2003.

MATTOSO, L.H.C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*, 19(4), p. 388-399, 1996.

MEISTER, Bernard; MALANGA, Michael; BUBECK, Robert. Styrene polymers. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th. ed., Weinheim: Wiley – VCH, VA25, p. 63-116, 1994.

MONDAL, S.K.; RAMAN, R.K.; SHUKLA, A.K.; MUNICHANDRAIAH, N. Electrooxidation of ascorbic acid on polyaniline and its implications to fuel cells. *J. Power Sources*, 2005, in press.

PANDEY, J.K.; REDDY, K.R.; KUMAR, A.P.; SINGH, R.P. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 88, p. 234-250, 2005.

PUD, A.; OGURTSOV, N.; KORZHENKO, A.; SHAPOVAL, G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 28, p. 1701-1753, 2003.

QI, Z.; LEFEBVRE, M.C.; PICKUP, P.G. Electron and proton transport in gas diffusion electrodes containing electronically conductive proton-exchange polymers. *J. Electroanal. Chem.*, 459, p. 9-14, 1998.

RAJESH, B.; THAMPI, K.R.; BONARD, J.-M.; MATHIEU, H.J.; XANTHOPOULOS, N.; VISWANATHAN, B. Electronically conducting hybrid material as high performance catalyst support for electrocatalytic application. *J. Power Sources*, 141, p. 35-38, 2005.

REN, X.; PICKUP, P.G. Impedance measurements of ionic conductivity as a probe of structure in electrochemically deposited polypyrrole films. *J. Electroanal. Chem.*, 396, p. 359-364, 1995.

SAKHAROV, I.Y.; OUROPOV, IV.; VOROBIEV, A.K.; ROIG, MG.; PLETJUSHKINA, O.Y. Modeling and characterization of polyelectrolyte complex of polyaniline and sulfonated polystyrene produced by palm tree peroxidase. *Synthetic Metals*, 142, p. 127-135, 2004.

SCHERER, G.G. Interfacial aspects in the development of polymer of polymer electrolyte fuel cells. *Solid State Ionics*, 94, p. 249-257, 1997.

SHACKLETTE, L.W.; HAN, C.C.; LULY, M.H. Polyaniline blends in thermoplastics. *Synthetic Metals*, 55-57, p. 3532-3537, 1993.

SLADE, S.; CAMPBELL, S.A.; RALPH, T.R.; WALSH, F.C. Ionic conductivity of an extruded Nafion 1100 EW series of membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 149(12), p. A1556-A-1564, 2002.

SOLOMON, B.D.; BANERJEE, A. A global survey of hydrogen energy research, development and policy. *Energy Policy*, 2005, in press.

SOUZA, V.R. *Contribuição para o projeto de uma célula a combustível de eletrólito polimérico*. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

ST-PIERRE, J.; WILKINSON, D.P. Fuel Cells: a new, efficient and cleaner power source. *AIChE Journal*, 47(7), p. 1482-1486, 2001.

THAMPAN, T.; MALHOTRA, S.; ZHANG, J.; DATTA, R. PEM fuel cell as a membrane reactor. *Catalysis Today*, 67, p. 15-32, 2001.

TURBACK, A.F. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 1, p.275, 1962 apud MARTINS, C.R.; RUGERI, G.; DE PAOLI, M.-A. Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene. *J. Braz. Chem. Soc.*, 14(5), p. 797-802, 2003.

VIDAL, J.W.B. Energia. **Carta Capital**, São Paulo, n. 323, p. 50, 29 dez. 2004.

WANG, P.; TAN, K.L.; KANG, E.T.; NEOH, K.G. Preparation and characterization of semi-conductive poly(vinylidene fluoride)/polyaniline blends and membranes. *Applied Surface Science*, 193, p. 36-45, 2002.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, 23(4), p. 538-546, 2000.

WALSBY, N. *Preparation and characterization of radiation-grafted membranes for fuel cells*. Academic Dissertation – Department of Chemistry, University of Helsinki, Helsinki, 2001.

YEAGER, H.L.; EISENBERG, A. **Perfluorinated ionomer membranes**. Washington: American Chemical Society, p. 1-6, 1982.

ZILBERMAN, M.; TITELMAN, G.I.; SIEGMANN, A.; HABA, Y.; NARKIS, M.; ALPERSTEIN, D. Conductive blends of thermally dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline with thermoplastic polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, p. 243-253, 1997.

## **Anexo I**

O anexo I se refere à parte do pôster apresentado no 15º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, pelo co-orientador deste trabalho, Prof. Dr. Álvaro A.A. de Queiroz, que corresponde à condutividade protônica do compósito PSSO<sub>3</sub>H/Pani, na composição 90/10 m/m [DE SOUZA et. al., 2004].

Electrical conductivity of PSSO<sub>3</sub>H/PANI membranes ranged from 10<sup>-4</sup> to 10<sup>-7</sup> S/cm, depending on the PANI content and the sulfonation degree. The PSSO<sub>3</sub>H/PANI membranes exhibit varying degrees of phase separation (Figure 7). Increasing the sulfonation degree of the PSSO<sub>3</sub>H/PANI membrane, the number density of ionic sulfonate groups results in a network of nanochannels and a significantly increase in the ion conductivity (Figure 8). There is also an abrupt increase in the methanol permeability when the sulfonation degree exceeds 10 mol% (Fig. 8), which may be related to the percolation threshold.

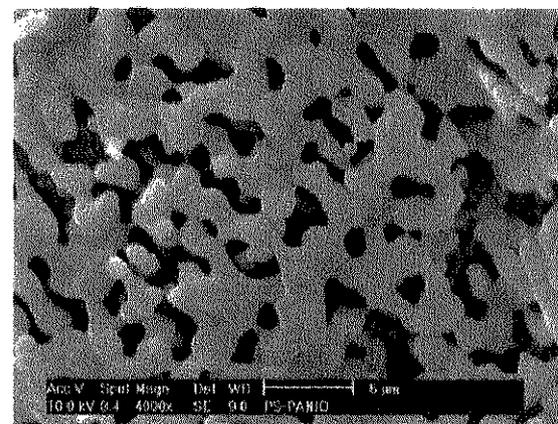


Figure 7- SEM micrograph PSSO<sub>3</sub>H/PANI. PANI: 10 wt%. T bar indicate 5 μm

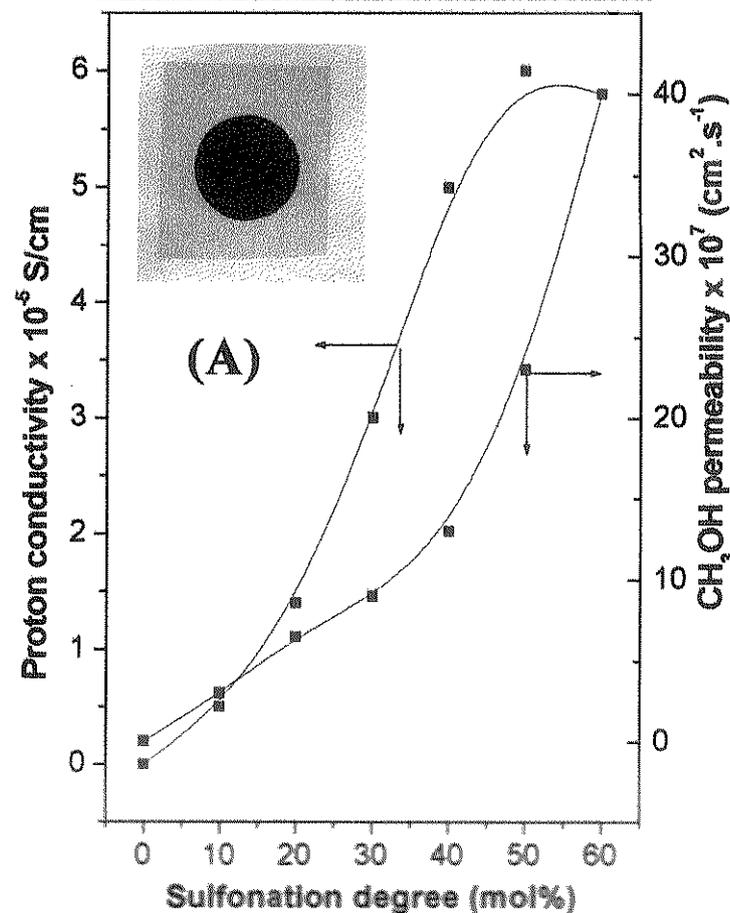


Figure 8-Proton conductivity and CH<sub>3</sub>OH permeability of PSSO<sub>3</sub>H/PANI membrane (as a function sulfonation degree. PANI content: 10 wt%.